

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ІВАНОВА ВЕРОНІКА ПЕТРІВНА

УДК 504.5:628.33:66.081.63:543.554.8

**ДИСЕРТАЦІЯ
КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ІЗ
ВОДИ**

21.06.01 – екологічна безпека
технічні науки

Подається на здобуття ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ В. П. Іванова

Науковий керівник: Гомеля Микола Дмитрович, д.т.н., професор

Київ – 2019

АНОТАЦІЯ

Іванова В. П. Концентрування та вилучення іонів важких металів із води.
– Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – Екологічна безпека. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2019.

Дисертаційна робота присвячена створенню ефективних методів глибокого доочищення води від іонів важких металів, вдосконаленню існуючих методів пробопідготовки, розробці надійних та простих методик, що дозволяють вирішити проблему справжньої оцінки якості водних об'єктів за рахунок визначення вмісту іонів важких металів на рівні їх гранично допустимих концентрацій та нижче.

У зв'язку із зростанням техногенного забруднення навколишнього середовища, економією витрат при водопідготовці і небезпекою токсичного забруднення джерел водопостачання з'являється необхідність у використанні сучасних підходів для реалізації контролю якості води. Одними із найнебезпечніших забруднювачів є важкі метали, які потрапляють у водні об'єкти в основному в результаті скидання неочищених стічних вод підприємств, із стоками сільськогосподарських угідь та атмосферними опадами.

У першому розділі розглянуто найнебезпечніші метали-забруднювачі, які представляють загрозу для здоров'я та життя людей і тварин. До першого класу небезпеки відносять кадмій, свинець та ртуть. Метали-токсиканти, накопичуючись у харчових ланцюгах, потрапляють в організм людини та спричиняють серйозні наслідки для її здоров'я. Тому актуальним завданням є розробка чутливих методик визначення кількостей важких металів у воді на рівні гранично допустимих концентрацій. Одними з найбільш доступних та простих методів визначення вмісту важких металів є оптичні інструментальні методи. Вони мають

ряд переваг та недоліків. Так, значною перевагою оптичних методів є простота у реалізації, відсутність надто дорогої апаратури та відтворюваність. Недоліками методів є тривалість пробопідготовки, що зменшує точність визначення. Найбільший інтерес викликають електрохімічні методи аналізу, тому що відрізняються дещо більшою чутливістю та вибірковістю у порівнянні з атомно-абсорбційними методами.

До основних методів доочистки води від важких металів відносять методи іонного обміну та мембранні методи. Перевагами застосування мембранних методів очистки є прості та компактні установки, незначні енерговитрати та висока ступінь очистки. До недоліків слід віднести підвищення концентрації домішок біля робочої поверхні мембрани. Іонообмінні методи є досить економічними та ефективними, проте після регенерації іоніту утворюється велика кількість елюатів, які необхідно утилізувати. Тому при виборі того чи іншого методу визначення важких металів необхідно враховувати способи попередньої підготовки проб та методів їх концентрування. Це надасть змогу суттєво підвищити чутливість приладів та визначати важкі метали з високою точністю.

У другому розділі приведені відомості про об'єкти та методи дослідження, надані характеристики іонообмінних смол, нанофільтраційних та зворотньоосмотичних мембран, які використовувались у роботі. Наведені методики визначення концентрації іонів жорсткості та важких металів, а також лужності та кислотності розчинів. Зазначені прилади та обладнання, які використовувались у роботі. Наведені математичні методи обробки результатів експериментів.

У третьому розділі наведені дослідження процесів іонообмінного вилучення іонів важких металів з води. Встановлено, що використання сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 та слабокислотного катіоніту DOWEX MAC-3 забезпечує як пом'якшення води, так і вилучення іонів міді при їх початкових концентраціях 30 і 1 мг/дм³. Ступінь вилучення іонів міді при фільтруванні 6 дм³ розчину була високою і складала 99,6 – 100,0 %. Показано, що застосування соляної кислоти в якості регенераційних розчинів дозволяє практично повністю від-

новити ємність іонітів та досягти концентрування розчинів більше, ніж у сто разів. Встановлено, що ємність іонітів КУ-2-8 та DOWEX MAC-3 по іонах важких металів не залежить від присутності іонів жорсткості в розчині. Досліджено, що ємність іонітів по іонах міді зменшується зі зменшенням їх концентрації у вихідному розчині. Обмінна ємність катіоніту DOWEX MAC-3 за початкової концентрації міді 2 мг/дм^3 досягає 30 мг-екв/дм^3 , а за 1 мг/дм^3 – 17 мг-екв/дм^3 . Оцінено умови ефективної сорбції іонів міді та свинцю з розведених розчинів. Показано, що гарні результати по концентруванню сильно розведених розчинів іонів міді можна отримати при концентрації іонів міді до 1 мкг/дм^3 . Досліджено, що ефективність сорбції міді значно нижча за сорбцію іонів свинцю. Це пояснюється утворенням малорозчинних комплексів іонів свинцю з сульфонатними та карбоксильними групами катіонітів. При вивченні десорбції іонів свинцю із слабокислотного катіоніту виявлено цікаву особливість. Показано, що ефективність десорбції є досить низькою і зростає із зменшенням маси сорбованого свинцю. При використанні в якості регенераційного розчину 2 М соляної кислоти десорбція іонів свинцю практично не відбувається. Це пов'язано із механізмом комплексоутворення. Досліджено, що сильнокислотні катіоніти при вилученні іонів свинцю краще використовувати для доочищення води, а слабкислотні катіоніти – для концентрування розчинів. Визначено концентрації проскоку іонів цинку, кадмію та нікелю при використанні іонітів КУ-2-8 та DOWEX MAC-3 в кислотній та сольовій формах. Встановлено, що величина сорбції іонів цинку залежить від форми іоніту. Так, при фільтруванні розчину ($C_{\text{Zn}^{2+}} = 0,985 \text{ мг/дм}^3$, $V_i = 20 \text{ см}^3$) через іоніт КУ-2-8 в кислотній формі концентрація проскоку іонів цинку зростає від 13 до 90 мкг/дм^3 . Показано, що катіоніт КУ-2-8 ефективніше сорбує іони цинку в кислій формі в порівнянні із DOWEX MAC-3, а DOWEX MAC-3 переважає катіоніт КУ-2-8 в Na^+ -формі. Встановлено, що сорбція іонів кадмію краще проходить на катіонітах в кислотній формі. Ступінь вилучення іонів кадмію при цьому складає $99,6 - 99,9 \%$. Показано, що високу ефективність вилучення іонів нікелю забезпечує слабкислотний іоніт DOWEX MAC-3 незалежно від форми та присутності іонів жорсткості в розчи-

нах. Залишкові вихідні концентрації нікелю у воді при цьому сягали 5 – 16 мкг/дм³. Досліджено умови ефективної десорбції іонів важких металів з іонітів. Показано, що в регенераційних розчинах можна підвищити концентрацію металів на декілька порядків. Вперше проведена оцінка ефективності застосування фільтрів змішаної дії в процесах вилучення та концентрування іонів міді, цинку, кадмію та нікелю із розведених розчинів. Показано, що із збільшенням об'єму фільтруючого завантаження знизилась залишкова концентрація іонів міді до 0,053 мкг/дм³. За початкових концентрацій іонів цинку, кадмію та нікелю 0,1–0,2 мг/дм³ дані метали видаляються повністю.

У четвертому розділі вперше вивчені процеси очищення та концентрування іонів важких металів із надрозведених розчинів при використанні методів зворотнього осмосу та нанофільтрації. Досліджено вміст важких металів у природних водах та водопровідній воді м. Києва. Показано наявність забруднень води міддю, цинком, кадмієм та свинцем, що значно перевищують ГДК рибогосподарського призначення для вод річки Дніпро, Десна, Знобівка та суттєве забруднення водопровідної та артезіанської води іонами кадмію, що у 13 – 16 разів перевищує ГДК для питних потреб. Визначено вплив іонів жорсткості, гідрокарбонатів, хлоридів та сульфатів на ефективність вилучення цинку, кадмію та нікелю при фільтруванні розчинів через зворотньоосмотичну та нанофільтраційну мембрану. Показано, що ефективне нанофільтраційне вилучення іонів міді, цинку, кадмію та нікелю досягається при використанні комплексонів. Досліджено, що використання натрійкатіонованої води, яка містить кадмій, при фільтруванні крізь зворотньоосмотичну мембрану дає можливість отримати перміат із залишковим вмістом кадмію нижче рівня гранично допустимої концентрації. Встановлено, що концентрування іонів нікелю та цинку методом зворотнього осмосу при низькій селективності мембрани недоцільно.

Запропоновані технологічні схеми глибокого очищення води від іонів важких металів, що дозволяють отримувати очищену воду та концентрати, які збільшують точність аналізу металів.

Ключові слова: важкі метали, концентрат, іонний обмін, фільтр змішаної дії, мембрани, баромембранні процеси, гранично допустима концентрація.

SUMMARY

Ivanova V. P. Concentration and removal of heavy metal ions from water. – Qualifying scientific work on the rights of manuscripts.

Dissertation for a Candidate of Technical Sciences degree, Specialty 21.06.01 – Ecological safety. – National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute». – National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, 2019.

The dissertation is devoted to creation effective methods of deep water treatment from heavy metal ions, improvement existing methods of sample preparation, development of reliable and simple methods that allow solving the problem of genuine quality assessment of water objects by determining the content of heavy metal ions at their maximum permissible concentrations and lower.

In connection with the growth of technogenic pollution of the environment, the cost savings in water preparation and the risk of toxic pollution of water supply sources, there is a need to use modern approaches to implement water quality control. One of the most dangerous pollutants is heavy metals that enter the water bodies mainly as a result of the discharge of untreated sewage from enterprises, with sinks of agricultural land and atmospheric precipitation.

The first section deals with the most dangerous pollutants that pose a threat to the health and life of humans and animals. To the first class of hazard include cadmium, lead and mercury. Methane toxicants, accumulating in food chains, enter the human body and cause serious consequences for its health. Therefore, the actual task is to develop sensitive methods for determining the quantities of heavy metals in water at the level of maximum permissible concentrations. Optical instrumental methods are one of the most accessible and simple methods for determining the content of heavy metals. They have a number of advantages and disadvantages. Thus,

the considerable advantage of optical methods is the simplicity of implementation, the lack of too expensive equipment and reproducibility. The disadvantages of the methods are the duration of sample preparation, which reduces the accuracy of the determination. The most interesting are electrochemical methods of analysis, because they differ slightly more sensitivity and selectivity in comparison with atomic absorption methods.

The main methods for water purification from heavy metals include ion exchange methods and membrane methods. The advantages of using membrane cleaning methods are simple and compact installations, low power consumption and a high degree of purification. Disadvantages include increased concentration of impurities near the working surface of the membrane. Ion-exchange methods are quite economical and efficient, but after regeneration of ionite, a large amount of eluates is formed that needs to be disposed of. Therefore, when choosing one or another method for the determination of heavy metals, it is necessary to take into account the methods of preliminary preparation of samples and methods of their concentration. This will significantly increase the sensitivity of the devices and identify heavy metals with high accuracy.

The second section provides information on the objects and methods of research, provided the characteristics of ion exchange resins, nanofiltration and reverse osmosis membranes used in the work. The methods of determining the concentration of ions rigidity and heavy metals, as well as alkalinity and acidity of solutions are given. The indicated instruments and equipment used in the work. The mathematical methods of processing the results of experiments are presented.

In the third section, studies of ion-exchange ion extraction of heavy metal ions from water are given. It has been established that the use of strong-acid cation exchanger KY-2-8 and weakly acidic cationite DOWEX MAC-3 provides both water softening and copper ion extraction at their initial concentrations of 30 and 1 mg/dm³. The degree of copper ion extraction at a 6 dm³ solution was high and amounted to 99,6 – 100,0 %. It has been shown that the use of hydrochloric acid as regenerative solutions allows practically to completely restore the capacity of ion exchangers and

achieve concentration of solutions more than 100 times. It was established that the capacity of ion exchangers KU-2-8 and DOWEX MAC-3 for heavy metal ions does not depend on the presence of rigidity ions in the solution. It was investigated that the capacity of ion exchangers on copper ions decreases with decreasing of their concentration in the initial solution. The exchange capacity of cation exchanger DOWEX MAC-3 at an initial copper concentration of 2 mg/dm^3 reaches 30 mg-ekv/dm^3 , and 1 mg/dm^3 – 17 mg-ekv/dm^3 . The conditions of effective sorption of copper and lead ions from diluted solutions are estimated. It is shown that good results on the concentration of strongly dilute solutions of copper ions can be obtained at a concentration of copper ions up to $1 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$. It was investigated that the efficiency of copper sorption is much lower than the sorption of lead ions. This is due to the formation of low-soluble complexes of lead ions with sulfonate and carboxyl groups of cation exchangers. In the study of lead ions desorption from weakly acidic cation exchanger, an interesting feature was revealed. It was shown that the desorption efficiency is rather low and increases with decreasing of sorbed lead mass. When used as a regeneration solution of 2 M hydrochloric acid, desorption of lead ions practically does not occur. This is due to the mechanism of complex formation. It is researched that strongly acidic cation exchangers when removing lead ions are better used for water purification, and weak acid cation exchangers for concentration of solutions. The zinc, cadmium and nickel ion excursion concentrations were determined using ion exchangers KU-2-8 and DOWEX MAC-3 in acidic and saline forms. It was established that the sorption value of zinc ions depends on the shape of the ionite. So, when filtering the solution ($C_{\text{Zn}^{2+}} = 0,985 \text{ mg/dm}^3$, $V_i = 20 \text{ cm}^3$) through the ion exchanger KU-2-8 in acid form, the zinc ion release rate increases from 13 to $90 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$. It has been shown that cation exchanger KU-2-8 more efficiently adsorbs zinc ions in acid form compared to DOWEX MAC-3, while DOWEX MAC-3 predominates cation exchanger KU-2-8 in the Na^+ -form. It was found that the cadmium ion sorption is better in acid form in cation exchangers. The degree of removal of cadmium ions in this case is 99,6 – 99,9 %. It has been shown that high efficiency of the extraction of nickel ions is provided by weakly acid DOWEX MA-3 ionite, regardless of the shape

and presence of rigidity ions in solutions. The residual output concentrations of nickel in water at the same time reached $5 - 16 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Conditions for effective desorption of ions of heavy metals from ionites are investigated. It is shown that in regeneration solutions it is possible to increase the concentration of metals by several orders of magnitude. For the first time an estimation of application efficiency of mixed action filters in processes of extraction and concentration of copper ion, zinc, cadmium and nickel from diluted solutions was carried out. It was shown that with increasing volume of filter loading, the residual concentration of copper ions decreased to $0,053 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. At initial concentrations of ions of zinc, cadmium and nickel $0,1 - 0,2 \text{ mg}/\text{dm}^3$ these metals are completely removed.

In the fourth section, for the first time, the processes of purification and concentration of heavy metal ions from overdeveloped solutions using methods of reverse osmosis and nanofiltration have been studied. The content of heavy metals in natural waters and tap water of Kyiv is investigated. The presence of water pollution with copper, zinc, cadmium and lead significantly exceeds the MAC for the fishery for the Dnipro, Desna, and Znobivka waters and significant pollution of the water and artesian water by cadmium ions, which is 13 to 16 times higher than the MPC for drinking needs. The influence of rigidity ions, hydrocarbons, chlorides and sulfates on the efficiency of extracting zinc, cadmium and nickel during the filtration of solutions through the reverse osmosis and nanofiltration membrane has been determined. It is shown that effective nano filtration removal of copper, zinc, cadmium and nickel ions is achieved with the use of complexons. It was investigated that the use of sodium cathode-containing water containing cadmium, when filtered through a reverse-osmotic membrane, makes it possible to obtain permiates with residual cadmium content below the level of maximum permissible concentration. It was found that the concentration of nickel and zinc ions in the reverse osmosis membrane due to its low selectivity is inappropriate.

The technological schemes of deep water purification from heavy metal ions are offered, allowing to receive purified water and concentrates, which increase the accuracy of the metals analysis.

Key words: heavy metals, concentrate, ion exchange, mixed action filter, membranes, baromembrane processes, maximum permissible concentration.

Список публікацій здобувача:

Статті у наукових фахових виданнях

1. Gomelya N. Evaluation of cationite efficiency during extraction of heavy metal ions from diluted solutions / N. Gomelya, **V. Ivanova**, V. Galimova, J. Nosachova, T. Shabliy // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – № 5/6 (89). – P. 4–10. (Входить до наукометричних баз Scopus, Index Copernicus, РИНЦ, CAS, BASE, OpenAIRE, EBSCO).
2. Гомеля М. Д. Концентрування катіонів важких металів на прикладі іонів міді при застосуванні катіоніту КУ-2-8 / М. Д. Гомеля, **В. П. Іванова**, В. С. Камаєв, Ю. А. Марущак // Щоквартальний науково-практичний журнал «Інтегровані технології та енергозбереження». – 2017. – № 4. – С. 70–75. (Ulrich's Periodicals Directory).
3. Гомеля М. Ефективність вилучення іонів важких металів з розведених розчинів іонообмінним методом / М. Гомеля, **В. Іванова**, І. Трус // Науковий журнал «Технічні науки та технології». – 2017. – № 4(10). – С. 154–162. (Входить до наукометричних баз Google Scholar, УРАН, Index Copernicus, РИНЦ).
4. Гомеля Н. Д. Оценка эффективности баромембранных методов при очистке воды от ионов тяжелых металлов / Н. Д. Гомеля, **В. П. Иванова** // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2018. – № 1. – С. 62–68. (Входить до наукометричних баз Ulrich's Periodicals Directory, ВІНІТІ РАН, NASPLIB).
5. Гомеля М. Д. Застосування баромембранних методів в процесі очищення води від іонів важких металів / М. Д. Гомеля, **В. П. Іванова**, І. М. Трус, Є. С. Булгаков // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2018. – № 3. – С. 23–27. (Входить до наукометричних баз Index Copernicus, РИНЦ).
6. Гомеля Н. Д. Эффективность использования баромембранных методов в процессах глубокой очистки воды от ионов тяжелых металлов / Н. Д. Го-

мея, **В. П. Иванова**, Е. И. Иваненко, В. М. Галимова // Вчені записки ТНУ імені В. І. Вернадського. Серія: технічні науки. – 2018. – Т. 29 (68) Ч. 2, № 4. – С. 94–98.

7. Гомеля М. Д. Визначення сорбційної здатності іоніту при вилученні іонів міді з води / М. Д. Гомеля, **В. П. Иванова**, В. С. Камаєв, Ю. А. Марущак // Науково-технічний збірник «Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки». – 2017. – № 28. – С. 84–91.

Статті у інших наукових виданнях

8. **Малін В. П. (Іванова В. П.)** Оцінка ефективності катіоніту КУ-2-8 при вилученні йонів міді з води в присутності йонів жорсткості / **В. П. Малін (В. П. Иванова)**, М. Д. Гомеля, В. М. Галімова // Науково-технічні вісті «Вода і водоочисні технології». – 2016. – № 2 (19). – С. 10–19.

9. **Малін В. П. (Іванова В. П.)** Ефективність застосування катіоніту КУ-2-8 при вилученні іонів міді з води в присутності іонів жорсткості / **В. П. Малін (В. П. Иванова)**, М. Д. Гомеля, В. М. Галімова // Науково-технічний збірник «Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки». – 2016. – № 26. – С. 45–55.

10. Гомеля М. Д. Концентрування іонів міді та визначення ефективності її десорбції з катіонітів в динамічних умовах / М. Д. Гомеля, **В. П. Малін (В. П. Иванова)**, В. М. Галімова // Науково-технічний збірник «Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки». – 2016. – № 27. – С. 78–84.

11. Гомеля М. Д. Вилучення йонів міді з води із застосуванням слабо-кислотного катіоніту DOWEX-МАС-3 / М. Д. Гомеля, **В. П. Малін (В. П. Иванова)**, О. В. Глушко // Вісник Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут". Серія "Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження". – 2016. – №1(15). – С. 60–66.

Тези доповідей в збірках матеріалів конференцій

12. Гомеля М. Д. Доцільність застосування слабокислотного катіоніту КУ-2-8 при вилученні іонів міді з водних розчинів / М. Д. Гомеля, **В. П. Малін (В. П. Иванова)**, О. В. Глушко // XIX Міжнародна науково-практична конференція «Екологія. Людина. Суспільство», 12–13 травня 2016 р.: мат. конф. – Київ,

2016. – С. 86.

13. Гомеля М. Д. Важкі метали в природних водах та способи їх очистки / М. Д. Гомеля, **В. П. Малін (В. П. Іванова)**, О. В. Глушко // VII Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості», 26–27 квітня 2016 р.: мат. конф. – Одеса, 2016. – С. 134–138.

14. Гомеля М. Д. Концентрування катіонів важких металів на прикладі іонів міді в процесах пробопідготовки / М. Д. Гомеля, **В. П. Малін (В. П. Іванова)** // X Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених і студентів «Екологічна безпека держави», 21 квітня 2016 р.: тези доп. – Київ, 2016. – С. 64.

15. Гомеля М. Д. Сорбційні властивості слабокислотного катіоніту DOWEX MAC-3 при вилученні міді з водних розчинів / М. Д. Гомеля, **В. П. Малін (В. П. Іванова)**, В. М. Галімова // Матеріали XI Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні», 20–22 травня 2016 р.: мат. конф. – Миколаїв, 2016. – С. 56–59.

16. **Малін В. П. (Іванова В. П.)** Контроль вмісту важких металів в природних водах та шляхи їх вилучення / **В. П. Малін (В. П. Іванова)** // Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія і природокористування в системі оптимізації відносин природи і суспільства», 24–25 березня 2016 р.: мат. конф. – Тернопіль, 2016. – С. 53–55.

17. **Малін В. П. (Іванова В. П.)** Вміст іонів міді в природних водах та методи її іонообмінного вилучення / **В. П. Малін (В. П. Іванова)**, М. Д. Гомеля, О. В. Глушко IV Міжнародна науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», 26–28 жовтня 2016 р.: мат. конф. – Київ, 2016. – С. 122–124.

18. **Малін В. П. (Іванова В. П.)** Ефективність застосування слабокислотного катіоніту DOWEX MAC-3 при вилученні іонів міді з води / **В. П. Малін (В. П. Іванова)**, М. Д. Гомеля // 4-й Міжнародний конгрес «Сталий розвиток: Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування», 21–23 вересня 2016 р.: тези доп. – Львів, 2016. – С. 125.

19. Гомеля М. Д. Іонообмінне вилучення іонів міді з водних розчинів в присутності іонів жорсткості / М. Д. Гомеля, **В. П. Малін (В. П. Іванова)**, В. М. Галімова // Зб. наук. статей XII Всеукраїнських наукових Таліївських читань "Охорона довкілля", 14–15 квітня 2016 р.: тези доп. – Харків, 2016. – С.25–28.

20. **Малін В. П. (Іванова В. П.)** Вивчення ефективності процесів регенерації слабокислотного катіоніту кислими та сольовими розчинами / **В. П. Малін (В. П. Іванова)**, М. Д. Гомеля, О. В. Глушко // Матеріали IV Міжнародної наукової конференції молодих вчених «Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування», 01–02 грудня 2016 р.: мат. конф. – Харків, 2016. – С. 173–174.

21. **Малін В. П. (Іванова В. П.)** Визначення ефективності десорбції міді з катіоніту КУ-2-8 в динамічних умовах / **В. П. Малін (В. П. Іванова)**, М. Д. Гомеля // Матеріали VI Всеукраїнської науково-практичної конференції викладачів, аспірантів та студентів «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку», 7–15 листопада 2016 р.: мат. конф. – Ірпінь, 2016. – С. 142–143.

22. **Іванова В. П.** Ефективність десорбції іонів міді з сильнокислотного катіоніту кислими розчинами / **В. П. Іванова**, М. Д. Гомеля, Ю. А. Марущак // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Екогеофорум – 2017», 22–25 березня 2017 р.: мат. конф. – Івано-Франківськ, 2017. – С. 131–132.

23. **Іванова В. П.** Ефективність десорбції іонів міді із слабокислотного катіоніту в статичних умовах / **В. П. Іванова**, О. В. Глушко, М. Д. Гомеля // Четвертий студентський конгрес «Захист навколишнього середовища. Збалансоване природокористування», 26–27 квітня 2017 р.: тези доп. – Львів, 2017. – С. 42–44.

24. **Іванова В. П.** Визначення сорбційної здатності іоніту по іонах міді в статичних умовах / **В. П. Іванова**, Л. І. Бутченко // XI Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених і студентів, 20 квітня 2017 р.: тези доп. – Київ, 2017. – С. 52.

25. Гомеля М. Д. Ефективність використання катіонітів в процесах концентрування іонів важких металів із сильно розведених розчинів / М. Д. Гомеля

ля, **В. П. Іванова**, О. В. Глушко // Матеріали XII Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні», 22–24 вересня 2017 р.: мат. конф. – Миколаїв, 2017. – С. 80–83.

26. **Іванова В. П.** Використання баромембранних методів при очищенні води від іонів важких металів / **В. П. Іванова**, М. Д. Гомеля, Ю. А. Марущак // V Міжнародна науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», 26–27 жовтня 2017 р.: мат. конф. – Київ, 2017. – С. 115–117.

27. **Іванова В. П.** Ефективність використання фільтрів змішаної дії при вилученні іонів важких металів з розведених розчинів / **В. П. Іванова**, М. Д. Гомеля // Матеріали VII Всеукраїнської науково-практичної Інтернет-конференції «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку», 13–20 листопада 2017 р.: мат. конф. – Ірпінь, 2017. – С. 50–52.

28. Марущак Ю. А. Ефективність використання нанофільтрації при очищенні води від іонів важких металів / Ю. А. Марущак, **В. П. Іванова** // Збірник тез доповідей XIII міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання», 29–30 листопада 2017 р.: тези доп. – Київ, 2017. – С. 65–67.

29. Гомеля М. Д. Використання сорбентів при вилученні іонів міді з водних розчинів / М. Д. Гомеля, **В. П. Іванова**, В. М. Галімова // Збірник матеріалів V Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні проблеми біології, екології та хімії», 26–28 квітня 2017 р.: мат. конф. – Запоріжжя, 2017. – С. 201–202.

30. Гомеля М. Д. Використання нанофільтрації при очищенні води від іонів кадмію та свинцю / М. Д. Гомеля, **В. П. Іванова**, К. С. Сенькова // Матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної Інтернет-конференції «Економіка природокористування: стан, проблеми, перспективи», 12–18 березня 2018 р.: мат. конф. – Ірпінь, 2018. – С. 28–30.

31. Гомеля М. Д. Оцінка ефективності іонообмінного вилучення іонів міді та свинцю з розведених розчинів / М. Д. Гомеля, **В. П. Іванова**, Є. С. Булгаков

// Матеріали II Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих науковців з міжнародною участю «Актуальні проблеми сучасної хімії», 24–25 травня 2018 р.: мат. конф. – Миколаїв, 2018. – С. 23–24.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	19
ВСТУП.....	20
РОЗДІЛ 1. ОСНОВНІ МЕТОДИ КОНТРОЛЮ КОНЦЕНТРАЦІЇ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ТА СПОСОБИ ЇХ ВИЛУЧЕННЯ ІЗ РОЗВЕДЕНИХ РОЗЧИНІВ	27
1.1 Форми існування та міграції важких металів у поверхневих водах	27
1.2 Токсичний вплив важких металів на водні екосистеми та здоров'я людини.	29
1.3 Методи контролю вмісту іонів важких металів у воді.....	33
1.3.1 Оптичні інструментальні методи аналізу	33
1.3.2 Хроматографічні методи аналізу.....	41
1.3.3 Електрохімічні методи аналізу	43
1.4 Основні методи доочищення води від іонів важких металів	46
1.4.1 Сорбційні методи	47
1.4.2 Електрохімічні методи.....	51
1.4.3 Баромембранні методи	53
Висновки до розділу 1	57
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	59
2.1 Об'єкти досліджень.....	59
2.2 Методи досліджень	59
2.2.1 Іонообмінне вилучення іонів важких металів з води.....	59
2.2.2 Мембранні методи	63
2.2.3 Методики контролю процесів очищення водних розчинів, що містять важкі метали	66
2.3 Прилади та обладнання, використані в роботі.....	68
2.3.1 Реагенти та матеріали.....	69
2.4 Математична обробка експериментальних даних	70
Висновки до розділу 2	71
РОЗДІЛ 3. ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ІОННОГО ОБМІНУ ПРИ ВИЛУЧЕННІ ІОНІВ ВАЖКИХ ТА КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ ІЗ РОЗВЕДЕНИХ РОЗЧИНІВ .	73

3.1 Ефективність катіоніту КУ-2-8 при вилученні іонів міді з води в присутності іонів жорсткості	73
3.2 Вилучення іонів міді з води при застосуванні слабокислотного катіоніту DOWEX MAC-3.....	81
3.3 Математичний опис процесів сорбції та десорбції іонів жорсткості та міді на катіоніті DOWEX MAC-3 та фільтрі змішаної дії.....	91
3.4 Оцінка ефективності катіонітів при вилученні іонів міді з розведених розчинів.....	98
3.5 Вилучення іонів свинцю із сильно розведених розчинів іонообмінним методом.....	105
3.6 Оцінка ефективності використання катіонітів для вилучення катіонів цинку, кадмію та нікелю із розведених розчинів	112
3.6.1 Іонообмінне вилучення іонів цинку з води.....	112
3.6.2 Особливості вилучення іонів кадмію на катіонітах із розведених розчинів	120
3.6.2.1 Математичний опис процесу сорбції і десорбції іонів кадмію на катіоніті DOWEX MAC-3.....	125
3.6.3 Вилучення катіонів нікелю із розведених розчинів.....	129
Висновки до розділу 3	134
РОЗДІЛ 4. ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ БАРОМЕМБРАННИХ МЕТОДІВ ПРИ ОЧИЩЕННІ ВОДИ ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ.....	136
4.1 Вилучення іонів важких та кольорових металів методом нанофільтрування	137
4.1.1 Вилучення іонів міді нанофільтруванням при використанні комплексонів	139
4.1.2 Застосування комплексонів при вилученні іонів кадмію та цинку нанофільтруванням	143
4.1.2.1 Математичний опис процесу вилучення іонів кадмію та цинку нанофільтруванням	152
4.1.3 Нанофільтраційне очищення води від іонів нікелю та свинцю	154

4.2 Визначення ефективності вилучення іонів важких металів із води при використанні зворотнього осмосу	157
4.2.1 Виділення міді на зворотньоосмотичній мембрані низького тиску Filmtec TW 30-1812-50.....	158
4.2.2 Концентрування зворотнім осмосом розчинів солей цинку, кадмію та нікелю	166
4.3 Застосування баромембранних процесів при глибокому очищенні води від іонів важких металів та концентруванні їх надрозведених розчинів.....	174
4.3.1 Принципова технологічна схема глибокого очищення води від іонів міді та свинцю	174
4.3.2 Принципова технологічна схема глибокого очищення води від іонів міді, кадмію, нікелю та цинку	176
Висновки до розділу 4	178
ВИСНОВКИ.....	180
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	182
Додаток А.....	214
Додаток Б.....	220
Додаток В	229
Додаток Г	235

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ГДК – гранично допустима концентрація;
СВ – стічні води;
ВМ – важкі метали;
НФ – нанофільтрація;
ЗО – зворотній осмос;
СанПіН – санітарні правила і норми;
ІХП – інверсійна хронопотенціометрія;
РОР – розчинена органічна речовина;
ПАР – піріділазорезорцин;
Na-DDTC – діетилдитіокарбамат натрію;
АЕС – атомно-емісійна спектрометрія;
ЕДТА – етилендіамінтетраацетатна кислота;
УФ – ультрафіолетове випромінювання;
ОЄ – обмінна ємність;
ПОДЕ – повна обмінна динамічна ємність;
ПФП – повний факторний план;
ОДЕ – обмінна динамічна ємність;
ОЕДФК – оксиетилідендифосфонова кислота;
НТМФК – нітрилотриметиленфосфонова кислота;
ДДТН – диетилдитіокарбамат натрію.

ВСТУП

Актуальність теми. Важкі метали належать до найбільш небезпечних забруднювачів водного середовища, джерелами надходження яких є промислові стічні води підприємств чорної та кольорової металургії, гірничодобувної і харчової галузі, машинобудування та сільського господарства. Гострота проблеми забруднення водного середовища важкими металами визначається високою концентрацією токсичних металів, що перевищують допустимі норми, утворенням високотоксичних комплексів, що поглинаються та накопичуються гідробіонтами в дозах, небезпечних для людини.

На сьогодні актуальною є проблема створення та вдосконалення існуючих методів глибокого очищення води від токсичних металів. Проте застосування тих чи інших методів очистки ускладнюється певними вимогами щодо обсягу стічних вод, присутністю домішок та конкуруючих іонів у воді, а також утворенням токсичних концентратів, які складно утилізувати.

Найбільшу небезпеку для людей і тварин представляють свинець, кадмій, ртуть, цинк та мідь. Токсична дія цих металів проявляється вже при дуже низьких концентраціях. Саме тому виникла необхідність здійснення контролю якості водних об'єктів службами державного нагляду та дослідними лабораторіями. Проте однією з проблем є відсутність необхідного обладнання та сучасних, надійних методик, які б дозволяли визначати вміст важких металів на рівні фонових концентрацій та нижче. Це питання є дуже важливим, особливо якщо врахувати накопичення важких металів у трофічних ланцюгах в природних водоймах.

Перспективним вирішенням вказаних проблем є розробка та впровадження ефективних методів очищення природних та стічних вод, забруднених токсичними металами з метою зменшення негативного впливу на живі організми та вдосконалення процесів пробопідготовки для проведення хімічного аналізу розчинів з високою точністю.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась на кафедрі екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за пріоритетним напрямком «Збереження навколишнього середовища та сталий розвиток» на замовлення Міністерства освіти і науки України в межах держбюджетних науково-дослідних робіт: «Створення мало-відходної технології баромембранного очищення мінералізованих вод» (№ держреєстрації 0110U002228), «Захист поверхневих водойм від забруднення біогенними елементами та іонами важких металів» (№ держреєстрації 0116U003766), «Застосування електролізу при створенні безвідходних процесів очищення води» (№ держреєстрації 0118U002086), а також згідно плану основних напрямків наукової діяльності кафедри екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Мета і задачі досліджень. Метою роботи було дослідження доцільності використання іонообмінних і баромембранних методів при вилученні іонів важких металів з води та створення перспективних методів концентрування сильно розведених розчинів у процесах пробопідготовки.

Для досягнення поставленої мети і успішного вирішення задачі глибокого очищення розчинів від іонів важких металів були поставлені наступні завдання:

- вивчення процесів іонообмінного вилучення іонів важких металів на сильно- і слабокислотних катіонітах та визначення впливу іонів жорсткості на обмінну ємність катіонітів по іонах важких металів;
- дослідження залежності ефективності регенерації катіонітів від їх форми та об'єму, а також складу, концентрації і питомої витрати регенераційного розчину;
- оцінка ефективності фільтрів змішаної дії при вилученні іонів міді, цинку, кадмію та нікелю з води в залежності від об'єму завантаження та співвідношення катіоніт / аніоніт;
- визначення селективності нанофільтраційних мембран за іонами міді,

цинку, кадмію, свинцю та нікелю, їх продуктивності в залежності від тиску і ступеня відбору перміату, дослідження ефективності застосування комплексонів для повного вилучення важких металів при нанофільтрації;

- визначення впливу іонів жорсткості, гідрокарбонатів, сульфатів і хлоридів, присутніх у розчині, на ефективність нанофільтраційного очищення води від іонів цинку, кадмію та нікелю;

- оцінка ефективності вилучення іонів міді, цинку, кадмію та нікелю на зворотньоосмотичних мембранах низького тиску в залежності від робочого тиску, ступеня відбору перміату, складу води і типу комплексону;

- оцінка перспективності використання іонообмінних та баромембранних методів в процесах концентрування іонів важких металів із сильно розведених розчинів.

Об'єкт дослідження – екологічна безпека в галузі промислового та комунально-побутового водоспоживання.

Предмет дослідження – іонообмінні та баромембранні процеси очищення розбавлених розчинів від іонів важких металів і методи їх концентрування.

Методи дослідження. В процесі виконання досліджень були використані іонообмінні, баромембранні, реагентні та механічні методи очистки води і концентрування розчинів. З метою визначення концентрацій речовин і контролю фізико-хімічних процесів очищення води застосовували методи хімічного, фотометричного аналізу та методик інверсійної хронопотенціометрії. Для оцінки достовірності отриманих експериментальних результатів були використані математичні методи обробки даних.

Наукова новизна одержаних результатів. В результаті виконаних досліджень по вирішенню поставленої наукової задачі по визначенню ефективності баромембранних та іонообмінних методів вилучення важких металів із сильно розведених розчинів було вперше:

- визначено закономірності іонообмінного вилучення іонів важких металів із розведених водних розчинів в залежності від типу та форми іонітів, співвідношення жорсткості, лужності та рН води, визначено граничні концентрації

металів, при яких сорбція іонів практично не відбувається, встановлено залежності параметрів іонообмінного очищення води від її характеристик при концентрації металів на рівні 0,001 – 10 мг/дм³;

- встановлено взаємозв'язок між ступенем вилучення іонів міді, цинку, кадмію та нікелю при сорбції даних металів на фільтрі змішаної дії від об'єму та складу завантаження, концентрації розчинів, характеристик водного середовища;

- визначено параметри ефективної десорбції іонів міді, цинку, кадмію та нікелю з катіонітів в залежності від складу, питомої витрати регенераційного розчину, форми іоніту та маси сорбованих іонів, типу катіоніту;

- встановлено залежність селективності нанофільтраційних і зворотньоосмотичних мембран низького тиску по іонах міді, цинку, кадмію та нікелю від ступеня відбору перміату та концентрації розчинів, встановлено залежність продуктивності мембран від тиску, ступеня відбору перміату, іонного складу води, жорсткості та pH середовища;

- визначено залежність ефективності баромембранного очищення та концентрування розчинів металів від типу та доз комплексонів, рівня мінералізації та іонного складу води, включаючи вміст аніонів;

- удосконалено методи визначення концентрації важких металів у воді за рахунок концентрування із розведених розчинів методами нанофільтрування та іонного обміну;

- подальшого розвитку набуло уявлення щодо застосування фільтрів змішаної дії в процесах глибокої деіонізації води.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено прості та надійні методики для контролю якості водних об'єктів, показана доцільність іонообмінного концентрування іонів металів за їх низьких концентрацій, що дозволяє збільшити концентрацію важких металів в розчинах на декілька порядків.

Розроблено надійні методики концентрування іонів важких металів баромембранними методами в процесах пробопідготовки, що підвищують точність та значно спрощують аналіз води.

Приведені технологічні процеси та методики концентрування іонів металів дають змогу вирішити проблему оцінки якості води та збільшити чутливість методу визначення важких металів за рахунок ефективної пробопідготовки розчинів.

Створені технології глибокого доочищення води від іонів важких металів дають можливість вирішити проблему отримання високоякісної питної води з дотриманням вимог сучасних нормативних документів.

Методики концентрування іонів важких металів із розведених розчинів були впроваджені на ПАТ «Київський завод РІАП» та апробовані в ПрАТ «АК «Київводоканал». Отримані нові наукові результати широко впроваджуються в навчальний процес при викладанні дисциплін «Технологія та обладнання захисту гідросфери», «Техноекологія» та «Інструментальні методи хімічного аналізу» на кафедрі екології та технології рослинних полімерів.

Особистий внесок здобувача. Особисто здобувачем виконано детальний аналіз літератури, проведено всі експериментальні дослідження, розрахунки та обробку отриманих результатів, проведено підготовку та представлення доповідей на наукових конференціях, здійснено підготовку і оформлення друкованих праць, приведених в списку публікацій автореферату [1 – 31]. В спільних працях автору належить наступне: [1, 2, 7] – досліджено ефективність використання сильнокислотного катіоніту при вилученні іонів міді в присутності іонів жорсткості; [3] – визначено доцільність використання іонного обміну при очищенні води від іонів важких металів на прикладі іонів міді; [4, 5, 6] – визначено залежність продуктивності та селективності мембрани від ступеня відбору перміату та тиску в системі; [8 – 11] – проведено оцінку використання катіонітів та фільтра змішаної дії в процесах вилучення іонів важких металів із розведених розчинів.

Апробація результатів дисертації. Основні положення, наукові резуль-

тати теоретичних та експериментальних досліджень за напрямком дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на наукових конференціях та семінарах різних рівнів, а саме: XIX Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, 2016); VII Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості» (м. Одеса, 2016); III Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія і природокористування в системі оптимізації відносин природи і суспільства» (м. Тернопіль, 2016); X, XI Всеукраїнських науково-практичних конференціях молодих учених і студентів «Екологічна безпека держави» (м. Київ, 2016, 2017); XI, XII Міжнародних науково-технічних конференціях «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні» (м. Миколаїв, 2016, 2017); IV, V Міжнародних науково-практичних конференціях «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (м. Київ, 2016, 2017); Міжнародному конгресі «Сталий розвиток: Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (м. Львів, 2016); Всеукраїнських наукових Таліївських читаннях "Охорона довкілля" (м. Харків, 2016); IV Міжнародній науковій конференції молодих вчених «Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування» (м. Харків, 2016); VI, VII Всеукраїнських науково-практичних Інтернет-конференціях викладачів, аспірантів та студентів «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку» (м. Ірпінь, 2016, 2017); Міжнародній науково-практичній конференції «Екогеофорум – 2017» (м. Івано-Франківськ, 2017); Четвертому студентському конгресі «Захист навколишнього середовища. Збалансоване природокористування» (м. Львів, 2017); XIII Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання» (м. Київ, 2017); V Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні проблеми біології, екології та хімії» (м. Запоріжжя, 2017); IV Всеукраїнській науково-практичній інтернет-конференції «Економіка природокористування: стан, проблеми, перспективи» (м. Ірпінь, 2018); Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів,

аспірантів та молодих науковців з міжнародною участю «Актуальні проблеми сучасної хімії» (м. Миколаїв, 2018).

Публікації. За результатами досліджень опубліковано 31 наукову працю, у тому числі 7 статей у наукових фахових виданнях (з них 5 статей у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз), 20 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій та 4 статті в інших наукових виданнях України.

Структура дисертаційної роботи. Дисертація складається зі вступу, 4-х розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг складає 239 сторінок. Обсяг основного тексту становить 166 сторінок. Усього в дисертації 23 таблиці, 99 рисунків, об'єм бібліографії складає 237 джерел, 4 додатки.

РОЗДІЛ 1

ОСНОВНІ МЕТОДИ КОНТРОЛЮ КОНЦЕНТРАЦІЇ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ТА СПОСОБИ ЇХ ВИЛУЧЕННЯ ІЗ РОЗВЕДЕНИХ РОЗЧИНІВ

В умовах активної антропогенної діяльності забруднення природних прісних вод важкими металами стало особливо гострою проблемою. Актуальність цієї проблеми не викликає сумнівів. Досить сказати, що для важких металів в принципі не існує надійних механізмів самоочищення. Важкі метали лише перерозподіляються з одного природного резервуара в інший, взаємодіючи з різними живими організмами, і всюди залишають видимі небажані наслідки цієї взаємодії [32].

1.1 Форми існування та міграції важких металів у поверхневих водах

Найважливішим показником якості середовища є ступінь чистоти поверхневих вод. Метал-токсикант, потрапивши у водойму або річку, розподіляється між компонентами цієї водної екосистеми.

Форми міграції іонів металів визначаються хімічними властивостями самих елементів. Так, головні іони, що представляють собою s-елементи (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+), в умовах природних вод не піддаються гідролізу і мало здатні до реакцій комплексоутворення. Іони інших металів, особливо d-перехідних елементів (Fe, Cu, Zn, Mn, Ni, Co, V, Cr, Mo), виявляють здатність до реакцій гідролізу і комплексоутворення. Гідроліз призводить, як правило, до утворення малорозчинних сполук – гідроксидів і основних солей.

Дослідження стану іонів металів в природних водах ускладнено в силу ряду причин: низькі концентрації металів в природних водах, широкий діапазон значень рН природних вод (від 6 до 10) обмежує можливості багатьох методів дослідження, присутність в природних водах високомолекулярних органічних сполук (гумусових, поліпептидів), мінливість форм міграції іонів металів [33].

Наприклад, токсичність і біодоступність міді як типового важкого металу

залежить від її форм існування у водній екосистемі [34]. Форми сполук міді в природних водах залежать від значень рН середовища, процесів гідролізу і комплексоутворення.

У поверхневих водах мідь знаходиться, головним чином, в розчиненому стані (84 – 95 %) [35].

Встановлено, що комплексоутворення з розчиненими органічними речовинами (РОР) значно зменшує токсичний вплив металу [36].

Результати численних досліджень [37] і балансових розрахунків показують, що основна частина металів у прісних водах мігрує у вигляді завислих речовин – їх частка складає 50 – 60 % і більше, а у водотоках 90 – 95 %.

Дійсно розчинні форми металів у більшості випадків представлені високомолекулярними сполуками аніонного характеру. При цьому для таких металів, як Fe (III), Hg (II), Cr (III), Pb (II), Cu (II), частка високомолекулярних комплексів складає 95 – 100 %. Для іонів Zn (II), Cd (II), Co (II), Ni (II), Mn (II) частка високомолекулярних комплексних сполук дещо нижче і складає 20 – 70 %. Досліджено, що найбільш міцні комплекси з більшістю лігандів природних вод утворюють залізо (III), ртуть (II), мідь (II), свинець (II). Із цих металів у найбільших концентраціях у природних водах присутні залізо (III) і мідь (II).

Перехід металів у водному середовищі в комплексні сполуки може мати наступні наслідки: збільшення сумарної концентрації іонів металів за рахунок переходу їх в розчин з донних відкладів; зміна ступеня токсичності за рахунок комплексоутворення.

Такі положення повністю підтверджуються дослідженнями, проведеними на Шацьких озерах упродовж тривалого часу [38]. Так, дослідження показали наявність забруднення води більшості озер міддю ($8,0 - 12,0 \text{ мкг/дм}^3$, що у 8 – 12 разів перевищує ГДК для вод рибогосподарського призначення), нікелем ($5,0 - 28,4 \text{ мкг/дм}^3$, перевищення нормативів досягає у 3 рази), свинцем ($1,3 - 24,4 \text{ мкг/дм}^3$, перевищення у 1,5 – 2,5 раза), хромом ($3,8 - 122,0 \text{ мкг/дм}^3$, перевищує ГДК, яка рівна $1,0 \text{ мкг/дм}^3$), кобальтом ($2,00 - 15,72 \text{ мкг/дм}^3$, перевищення у 1,5 раза) та цинком ($19,8 - 260,0 \text{ мкг/дм}^3$, перевищення в 1,9 – 26,0 разів). За-

вдяки дослідженням виявлено стабілізацію еколого-токсикологічної ситуації щодо забруднення Шацьких озер важкими металами. Їх вміст у воді навіть незначно зменшився.

В роботі [39] повідомляється, що для осадження іонів металів основне значення має активна реакція середовища (pH). Інтенсивне утворення осадів відбувається за наступних значень pH: для Co^{2+} і Cu^{2+} – 5,3; для Fe^{2+} – 5,5; для Pb^{2+} – 6; для Cd^{2+} – 6,7; для Zn^{2+} – 7; для Hg^{2+} – 7,3. Метали осаджуються у вигляді окисів (ZnO , CuO), гідроокисів ($\text{Zn}(\text{OH})_2$), карбонатів (ZnCO_3), гідрокарбонатів ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), фосфатів ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$), сульфідів (CuS) і т.і. У прісних водах вже через сотню метрів від місця скидання істотно падає концентрація свинцю, цинку, хрому, кадмію; дещо далі переносяться нікель, мідь, кобальт.

Авторами роботи [40] проведено вивчення адсорбції важких металів ґрунтами, обробленими надосадовою рідиною (осад стічних вод). В результаті досліджень виявлена така послідовність адсорбції: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd} \approx \text{Cr}$ при pH 4,5 і $\text{Pb} > \text{Cu} \approx \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Cr}$ при pH 6,5.

В роботі [41] детально вивчено хіміко-аналітичний аспект проблеми визначення форм існування металів в природних водах. Отже, токсичність вод при забрудненні їх важкими металами в основному визначається концентрацією або акваіонів металів, або найпростіших комплексів з неорганічними іонами. Присутність інших комплексоутворюючих речовин, перш за все органічних, знижує токсичність. Зазначене вище явище накопичення токсикантів в донних відкладеннях може стати причиною вторинної токсичності вод [42].

1.2 Токсичний вплив важких металів на водні екосистеми та здоров'я людини

В даний час забруднення навколишнього природного середовища різними іонами важких металів представляє велику небезпеку для біосфери. Крім безпо-

середньої токсичної дії на живі і рослинні організми, іони металів мають тенденцію до накопичення в харчових ланцюгах, що посилює їх небезпеку для людини. Навіть переходячи у зв'язаний стан, вони продовжують становити потенційну загрозу для біологічних об'єктів [43].

Авторами роботи [44] зазначено, що важкі метали через їх значну розчинність у водному середовищі мають здатність до високого ступеня біоаккумуляції і біомагніфікації.

Встановлено, що важкі метали викликають серйозні наслідки для здоров'я людини, включаючи зниження росту та розвитку, рак, пошкодження органів, пошкодження нервової системи, а в крайніх випадках – смерть. Вплив деяких металів, таких як ртуть та свинець, також може спричинити розвиток аутоімунітету [45].

В роботі [46] досліджено, що з еко-токсикологічної точки зору найнебезпечнішими металами є ртуть, свинець, кадмій та хром (VI). Серед загальноприйнятих важких металів Cr (III), Cu, Zn, Ni та V відносно менш токсичні, ніж Fe і Al. Кадмій має період напіввиведення від 10 до 30 років.

Кадмій відноситься до високотоксичних металів [47]. У водойми він надходить у результаті вилуговування з ґрунтів та гірських порід, а також виноситься зі стоками гірничодобувної та збагачувальної промисловості, потрапляє із атмосферними опадами, а також із поверхневих стоків сільськогосподарських угідь. Гідробіонти накопичують кадмій у своїх організмах у значних кількостях і за масового вимирання виступають джерелами вторинного забруднення. Сполуки кадмію гальмують процеси самоочищення водойм. Поріг токсичної дії кадмію на гідробіонтів складає $0,15 \text{ мкг/дм}^3$, допустимий вміст його у рибопродуктах – $0,1 \text{ мг/кг}$ сирої маси, ГДК поверхневих вод для питних потреб – 1 мкг/дм^3 , для рибогосподарських водойм – $0,0005 \text{ мг/дм}^3$.

Хром потрапляє у водне середовище в основному в двох станах: Cr (III) і Cr (VI). Встановлено, що Cr (VI) більш токсичний, ніж Cr (III). Cr (VI) впливає на фізіологію людини і викликає подразнення шкіри та рак легенів. Сполуки хрому є канцерогенними за своїм характером [48]. Джерелами забруднення во-

дойм хромом є стічні води гальванічних цехів машинобудівних, автомобільних і авіаційних заводів, текстильних та хімічних підприємств. Відомий поріг токсичної дії хрому складає $0,02 \text{ мг/дм}^3$. ГДК хрому для водойм – $0,5 \text{ мг/дм}^3$ для Cr^{3+} , $0,05 \text{ мг/дм}^3$ для Cr^{6+} , для риборозведення відповідно $0,005$ і $0,001 \text{ мг/дм}^3$.

Свинець головним чином акумулюється в кістках. Досліджено, що значне підвищення вмісту свинцю у навколишньому середовищі пов'язане зі спалюванням твердого палива, виносом зі стічними водами рудозбагачувальних комбінатів, металургійних заводів, шахт, хімічних підприємств. Підвищений вміст свинцю в організмі викликає анемію, ниркову недостатність і розумову відсталість. ГДК якості поверхневих вод для питних потреб – 10 мкг/дм^3 , для рибогосподарських водойм – 6 мкг/дм^3 .

В роботі [49] зазначено, що велика кількість ртуті потрапляє в навколишнє середовище при розбиванні медичних термометрів. При вдиханні парів ртуті вона концентрується у мозку. Виникають нервово-психічні порушення, запам'ятовування і постійні головні болі, знижується пам'ять, виникає загальна загальмованість. Повідомляється, що саме риби є найбільш забрудненими ртуттю біоресурсами, споживаючи які людина наражається на небезпеку отруєння [50]. Країни Європейського Союзу запропонували ввести контроль за рівнем ртутного забруднення рибних продуктів. За результатами нормування ГДК для рибопродуктів складає $0,5 \text{ мг/кг}$ [51]. ГДК якості поверхневих вод для питних потреб – $0,5 \text{ мкг/дм}^3$, для рибогосподарських водойм – $0,0001 \text{ мг/дм}^3$.

В роботі [52] описано токсикологічний вплив міді на живі організми, такий як блювота, спазми, судоми або навіть смерть. Основними джерелами надходження міді у природні води виступають шахтні стоки мідних і поліметалічних рудників, стічні води підприємств металургійної і хімічної промисловості, продукти корозії мідних споруд і технічних пристроїв, поверхневий змив із сільськогосподарських угідь, які обробляються мідним купоросом. ГДК якості поверхневих вод для питних потреб – 1000 мкг/дм^3 , для рибогосподарських водойм – 1 мкг/дм^3 .

Цинк – це необхідний для здоров'я людини мікроелемент. Проте надли-

шок цинку може викликати серйозні проблеми зі здоров'ям, такі як спазми шлунка, подразнення шкіри, нудота і анемія [53]. У природні води потрапляє зі стічними водами збагачувальних підприємств, металургійних комбінатів і гальванічних цехів, виробництва мінеральних фарб і штучного волокна. Суть токсичного впливу Zn полягає у гальмуванні фотосинтезу фітопланктону. ГДК цинку для водойм складає 1000 мкг/дм^3 , для риборозведення – $0,01 \text{ мг/дм}^3$.

Нікель, вміст якого в організмі перевищує критичний, може призвести до серйозних легеневих і ниркових проблем. Відомо, що нікель є канцерогеном для людини [54]. ГДК якості поверхневих вод для питних потреб – 20 мкг/дм^3 , для рибогосподарських водойм – 10 мкг/дм^3 .

Деякі дослідники, наприклад Г. Аддетт, поділяють важкі метали на три основні групи: 1 група – есенціальні мікроелементи (Fe, Cu, Zn, Mn, Co, Cr, Mo); 2 група – умовно есенціальні мікроелементи (Ni, W, As); 3 група – токсичні мікроелементи (Hg, Cd, Pb, Bi) [55, 56].

В результаті проведених авторами [57] досліджень встановлено, що токсичність суміші солей виявляється більш високою, ніж токсична дія простих розчинів рівних концентрацій.

Авторами роботи [58] запропоновано всі метали віднести до певного класу небезпеки. Так, до першого класу небезпеки відносяться кадмій, ртуть, свинець та хром (VI), а до другого класу відносяться мідь, нікель, цинк, кобальт та марганець.

У роботі [59] розглянуто токсикологічну характеристику катіонів свинцю та міді. Свинець – отрута для всього живого, що викликає зміну в нервовій системі, системі крові і судинах, що зменшує концентрацію SH-груп. Попадання міді в організм людини веде до зниження резистентності еритроцитів. Константи дисоціації $\text{Pb}(\text{OH})_2$ по першій і другій ступенях становлять відповідно $9,6 \cdot 10^{-4}$ і $3 \cdot 10^{-8}$. Константа дисоціації $\text{Cu}(\text{OH})_2$ по другому ступеню становить $3,4 \cdot 10^{-7}$.

1.3 Методи контролю вмісту іонів важких металів у воді

Останні десятиліття по всьому світу посилюються вимоги щодо захисту навколишнього середовища від різного роду забруднювачів, в тому числі і від важких металів. Висока токсичність при низьких дозах і здатність до накопичення в живих організмах пояснює зростаючу потребу до корекції вмісту металів в стоках згідно всесвітнім нормам [60].

Необхідність здійснення екологічного контролю вмісту ВМ у воді питній декларується документами Всесвітньої організації охорони здоров'я, вітчизняними нормативами, згідно з якими постанало завдання контролювати такі небезпечні токсиканти, як Pb, Cd, Cu, Zn, Hg, As, Ni, Co та інші на межі $5 \cdot 10^{-4}$ мг/дм³ [48].

При виборі відповідного методу визначення ВМ необхідно звертати увагу на такі критерії, як чутливість, точність, відтворюваність і вибірковість аналізу.

В роботі [61] повідомляється, що для зниження меж виявлення та підвищення селективності визначення використовується поєднання попереднього концентрування елементів і їх подальшого аналізу.

Одним з найбільш ефективних методів концентрування є сорбційний.

Сорбційне концентрування слідів елементів є одним з важливих прийомів аналізу, що дозволяють істотно підвищувати точність і правильність визначення.

Авторами робіт [62, 63, 64, 65] представлена велика кількість досліджень в цьому напрямку. В якості сорбентів застосовують органічні іонообмінні і хелатоутворюючі матеріали, різноманітні види неорганічних матеріалів (гідроксиди металів, цеоліти, глини, гелі та золі), а також комбіновані матеріали.

1.3.1 Оптичні інструментальні методи аналізу

В роботі [66] розроблена методика фотометричного визначення плюмбуму (Pb) в водних розчинах за реакцією з модифікованим хітозаном бісазобарвни-

ком стильбазо. Застосування хітозану зменшує межу виявлення до $0,04 \text{ мкг/см}^3$ проби та розширює інтервал концентрацій до верхньої проби – 20 мкг/см^3 .

Контроль вмісту іонів міді (II) в розчинах до і після сорбції проводили екстракційно-фотометричним методом з діетилдитіокарбаматом свинцю відповідно до методики [67].

Показано, що при фотометричному визначенні плумбуму за реакцією з ПАР попереднє сорбційне концентрування на силохромі, модифікованому заміщеною піридин карбоною кислотою, дозволяє на два порядки знизити межу визначення та досягти значення $5 \cdot 10^{-5} \text{ мг/дм}^3$ [68].

В роботі [69] вивчено умови утворення та екстракції іонних асоціатів Cd (II), Hg (II) та Pb (II) з реагентами 3-феніл(піридил)-5-тіоксо-4-аліл-4,5-дигідро-1Н-1,2,4-триазол-1-карбодитіонату натрію та симетричними ціаніновими барвниками. Концентрацію іонів металів визначали фотоколориметричним методом на приладі КФК-3-01 [70].

У представлений роботі [71] для визначення мікрокількостей міді (II) використовували пікramін епсілон і діетилдитіокарбамат свинцю, що дозволяють отримувати малі концентрації катіонів міді і цинку ($0,5 - 5 \text{ мг/дм}^3$) зі стічних вод. Катіони Cu^{2+} у слабкокислому середовищі утворюють з пікramін епсілоном стійку комплексну сполуку малиново-червоного кольору, а з діетилдитіокарбаматом свинцю утворюється забарвлена внутрішньокмплексна сполука жовтого кольору.

Методи спектрального аналізу поділяються на атомно-емісійні та атомно-абсорбційні.

Метод атомно-абсорбційного спектрального аналізу (ААС) ґрунтується на визначенні концентрації речовини за поглинанням шаром атомної пари елементу монохроматичного резонансного випромінювання. Межі визначення окремих елементів становлять: Zn – $4 \cdot 10^{-6}$; Cd і Cr (III) – $3 \cdot 10^{-5}$; Cu – $7 \cdot 10^{-5}$; Pb – $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ мг/кг}$. Метод ААС є надчутливим і точним (відносна похибка не більше $\pm 2 \%$).

При використанні полум'яної атомізації досяжні значення концентрації на

рівні 0,1 – 10 мкг/дм³ для більшості елементів I і II груп, а для свинцю 10 – 100 мкг/дм³. При електротермічній атомізації з об'єму зразка 20 см³ визначаються 0,005 – 0,05 мкг/дм³ цинку, кадмію, магнію і срібла, 0,05 – 0,5 мкг/дм³ алюмінію, хрому, марганцю, міді, заліза, молібдену, барію, кальцію та свинцю.

Атомно-емісійний спектральний аналіз – один з найбільш поширених експресних високочутливих методів ідентифікації та кількісного визначення малих вмістів елементів [72]. Відносна стандартна похибка визначення становить $\geq 15 - 25 \%$. Межі виявлення важких металів складає менше 1 мкг/дм³.

У роботі [73] вивчена можливість використання екстракційно-атомно-абсорбційного методу для аналізу вод, в яких ГДК елементів складають 0,001 – 0,5 мг/дм³. Виявлена можливість групової екстракції мікродомішків металів з використанням циклогексафосфату натрію з утворенням стійких аніонних комплексів свинцю, кадмію, нікелю, хрому, міді, цинку.

Розроблено методику групового концентрування і визначення важких металів у морській воді з використанням модифікованого сорбенту АМБ-Ant-2COOH [74]. Кінетику сорбції іонів важких металів вивчали в статичному режимі. За методикою визначають вміст іонів металів (міді, цинку та кадмію) з концентраціями порядку $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-1}$ мг/дм³ на полум'яному атомно-абсорбційному спектрометрі ААС-1N (Carl Zeiss Jena, Німеччина) з використанням полум'я пропан-повітря.

Розглянуто особливості концентрування іонів металів кремнеземом, модифікованим полігексаметиленгуанідіном і 8-оксихінолін-5-сульфо кислотою (SiO₂-ПГМГ-Oxin). Сорбовані елементи десорбують 1 М розчинами HCl або HNO₃ і визначають атомно-емісійним методом на приладі Optima 5300DV фірми Perkin-Elmer (США) [75].

Автори роботи [76] використали методи плазмової атомно-абсорбційної спектроскопії і атомно-абсорбційної спектроскопії з електротермічним атомізатором.

З метою підвищення експресності аналізу авторами роботи [77] запропоновано проводити визначення металів методом спектрофотометрії з викорис-

танням реагенту піріділазорезорцина (ПАР). Підготовка природної води до аналізу включає нейтралізацію попередньо законсервованої і відфільтрованої проби води. Такий підхід дозволяє визначати в природних водах одночасно 4 метали (Fe, Cu, Mn, Zn) з відносними похибками 1 – 5 %.

У роботі [78] детально вивчено метод відділення елементів від матричних компонентів високомінералізованих природних вод. Для цього використовують силікагель, що вилучає в статичному режимі Cd (II), Zn (II), Pb (II), Ni (II) при pH 4 – 9. Межі визначення важких металів сорбційно-атомно-емісійним методом при концентруванні в динамічному режимі та десорбцією склали 0,05 мкг/дм³. При сорбційно-атомно-абсорбційному визначенні металів межі виявлення склали 0,5 мкг/дм³.

Запропоновано метод для визначення концентрації Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Cd (II) та іонів Pb (II) на основі їх комплексоутворення з діетилдитіокарбаматом натрію (Na-DDTC) перед визначенням на полум'яному атомно-абсорбційному спектрометрі [79].

Науковцями [80] пропонується простий і швидкий спосіб використання двох лігандів (E) -N₁- (2-гідрокси-5-нітробензиліден) ізонікотино-гідразону та 2-(4-фторбензиліденаміно) бензолтіолу для аналізу нікелю (II). Межа виявлення нікелю (II) зазначалася як 0,89 та 0,82 мг/дм³.

Запатентовано способів визначення міді, свинцю і кадмію в пробі [81] шляхом контактування проби з цинком, попередньо нанесеним на високоосновний аніоніт JRA-400 з водно-ацетонного розчину та визначення елементів методом спектроскопії дифузного відбиття.

В роботі [82] рекомендується застосування мікроекстракції для розділення та попереднього концентрування Ni (II), Co (II), Pb (II) та Cr (III). Межі виявлення металів становили $0,2 \cdot 10^{-6}$ мг/дм³ для Cr і $1,3 \cdot 10^{-6}$ мг/дм³ для Co, Ni і Pb. Відносні стандартні відхилення склали 6,2 % при $6,0 \cdot 10^{-6}$ мг/дм³ для Cr і 7,2 % при $10 \cdot 10^{-6}$ мг/дм³ для Co, Ni та Pb (n = 7).

При дослідженні процесу сорбції іонів цинку і міді з водних розчинів на досліджуваному матеріалі визначали величину сорбції (S,%) та сорбційну

ємність методом атомно-абсорбційної спектроскопії на приладі марки contra 700 (AnalytikJena, Німеччина) [83].

Поєднання концентрування модифікованими сорбентами із спектроскопією дифузного віддзеркалення дозволило з точністю $s_r = 0,01 - 0,07$ визначити важкі метали і знизити межу виявлення до $n \cdot 10^{-4}$ мг/дм³ [84].

Вченими розглянута можливість застосування твердофазних аналітичних реагентів на основі іммобілізованого на пінополіуретані і ксерогелі 1,5 діфенілкарбазона для комбінованих спектроскопічних методів визначення Pb (II), Cd (II), Co (II), Zn (II), Ni (II), Hg (II) та Cu (II) [85].

В роботі [86] розроблена методика сорбційно-спектроскопічного визначення свинцю на основі реакції бромпірогаллолового червоного з Pb (II) в середовищі затверділого желатинового гелю.

Зазначено доцільність використання спектроскопії дифузного відбиття для визначення важких металів [87]. Так, по результатам, представленим в роботі [88], можна сказати, що на основі твердофазної реакції взаємодії ВМ з родаміном Б, іммобілізованим на Са-монтмориллонитовій глині, можливо створити методики концентрування та визначення Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} і Pb^{2+} у водних розчинах. Діапазон визначення концентрацій складає $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$ мг/дм³.

Визначено, що маскуючими реагентами для визначення ВМ з концентрацією по 0,05 мг/дм³ є додавання: при визначенні Cu^{2+} – унітіолу; Zn^{2+} – ДЕДКNa; Cd^{2+} – винної кислоти; Pb^{2+} – гліцину [89].

Ряд робіт [90, 91, 92] присвячено визначенню концентрації домішок металів у стічній воді на вході і виході з адсорбційної колонки методом атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС), аналіз розчинів проводили на спектрометрі С-115М [93] та С-115М1 [94] з вихідною концентрацією металів $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, на спектрометрі Shimadzu AA-6800 [95], на приладі «Сатурн» [96], на спектрофотометрі «КФК-3» [97].

Проведено визначення вмісту важких металів у водах методом електротермічної атомно-абсорбційної спектроскопії [98] на атомно-абсорбційному комплексі КАС-120.1 з комп'ютерною реєстрацією аналітичного сигналу: програма

«КАС» від АТ «Селмі».

Авторами показана можливість визначення концентрації металів атомно-емісійним методом (спектрометр з індуктивно зв'язаною плазмою IRIS Interpid II XSP) [99] та ICAP 6500 [100], фірми Thermo Fisher Scientific (США). Похибка вимірювання металів складала 0,03 – 1,5 %. Методика включає сорбційне концентрування іонів металів в динамічному режимі та десорбції елементів 5 см³ 2 М HNO₃.

Контроль вмісту міді (II) в розчині здійснювали на спектрофотометрі UV-1800 Shimadzu при довжині хвилі 430 нм. Для цього в аналізований розчин вводили 4 см³ розчину діетилдитіокарбамату свинцю в тетрахлориді вуглецю [101].

В роботі [102] проведено визначення вмісту металів в розчинах методом мас-спектрометрії ICP-MS. Межі виявлення важких металів в розчинах склали менше 0,001 мг/дм³.

Авторами роботи [103] вивчена можливість визначення міді, цинку, кадмію і свинцю у воді методом спектроскопії дифузного відбиття з використанням глинистого мінералу, модифікованого родаміном Б. Межі виявлення важких металів у питній воді склали, мкг/дм³: Cu²⁺ – 0,6; Zn²⁺ – 1,6; Cd²⁺ – 0,5; Pb²⁺ – 5,0.

Показана можливість спектрофотометричного вивчення комплексних сполук полігексаметиленгуанідину солянокислого з іонами Cu²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺ та Co²⁺ методом Остромисленського-Жоба (методом ізомолярних серій) [104].

Автори роботи [105] вважають, що атомно-емісійна спектрометрія АЕС з індукційно зв'язаною плазмою (ICP-AES) та мас-спектрометрія з індукційно зв'язаною плазмою (ICP-MS) на сьогоднішній день являються найбільш високочутливими методами визначення складу води.

Рентгено-флуоресцентний аналіз – це сучасний фізичний метод вимірювань, що застосовується для якісного та кількісного визначення елементного складу різних речовин та матеріалів. Серед переваг аналізу слід відзначити універсальність, експресність та неруйнівну здатність. Основними недоліками методів можна вважати досить складне обслуговування, високу собівартість та

кошторис аналізу проби.

В роботі [106] пропонується експрес-методика визначення мікроелементного вмісту води. Для проведення досліджень використовували аналізатор вітчизняного виробництва «Elvax-mini». Поріг чутливості методу при випарюванні 50 см³ води для більшості елементів становить 0,01 мкг/дм³.

Пропонується спосіб визначення важких металів у воді, що включає приготування проби для аналізу методом концентрування при фільтруванні через сорбційний ацетилцелюлозний або нітроцелюлозний мембранний фільтр. Досягається висока чутливість визначення, що дорівнює 0,5 мкг/дм³ [107].

В роботі [108] використовується комплексоутворюючий сорбент, який отримують імпрегнуванням поверхні целюлозних фільтрів органічними комплексоутворюючими реагентами. Сорбент ефективний для концентрування важких металів з розчинів для подальшого рентгенофлуоресцентного визначення. Він володіє високою сорбційною здатністю, а також здатністю як індивідуального, так і групового вилучення важких металів.

Визначено, що без попереднього концентрування проби можна отримати значення концентрацій в діапазоні $1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-1}$ мг/кг з точністю 30 % [109].

Запропоновано спосіб [110] рентгено-флуоресцентного визначення кобальту і ртуті у воді з попереднім статичним і динамічним концентруванням у вигляді тіоціанатних і йодидних комплексів на пінополіуретанових сорбентах. Запропонований підхід дозволяє підвищити чутливість визначення кобальту і ртуті у воді на 2 – 4 порядки.

Автори роботи [111] розглянули електрофоретичне визначення іонів важких металів у вигляді комплексів з ЕДТА. У роботі використовували систему капілярного електрофорезу «Капель 105М». Величини меж виявлення складають від 0,05 мг/дм³ для іонів Pb(II) до 0,6 мг/дм³ для Fe(III).

Метод рентгено-флуоресцентного аналізу з повним зовнішнім відображенням (РФА ПЗВ) знайшов застосування при аналізі різних вод: питних, мінеральних [112], дощових [113, 114], річкових [115, 116, 117], морських [118, 119, 120], стічних [121], деіонізованих [122], підземних [123, 124, 125, 126, 127] та

інші. РФА ПЗВ морських вод дозволяє визначати важкі метали, вміст яких більше 0,1 мг/кг.

При аналізі вод з низьким вмістом аналітів часто використовують концентрування проби шляхом її багаторазового нанесення [128].

Так при визначенні Ni [129], наведені залежності інтенсивності флуоресценції, фону та межі виявлення від об'єму розчину, що наноситься. Встановлено, що збільшення об'єму дозволяє знизити межу виявлення Ni від 1,1 до 0,4 мкг/дм³.

Автори роботи [130] визначали вміст катіонів міді, нікелю і кобальту в розчинах методом рентгено-флуоресцентної спектроскопії, використовуючи EDX-800 фірми «Shimadzu» (Японія). Час інтегрування – 100 с.

Ефективним прийомом при аналізі стічних і природних вод є використання комбінованих екстракційно-рентгенофлуоресцентних методів визначення іонів важких металів. Суть їх полягає в екстракції іонів металів-токсикантів з водної фази легкоплавкими органічними екстрагентами, що дозволяє досягти концентрування мікроелементів в 1000 і більше разів [131].

Метод люмінесцентного аналізу ґрунтується на здатності речовини випромінювати світло під дією різних збудників: УФ – випромінювання або видимого світла (фотолюмінесценція), енергії хімічної реакції (хемілюмінесценція), яка поширена в живій природі.

Представлено спосіб визначення кадмію (II), який включає приготування сорбенту, вилучення кадмію (II) з розчину сорбентом і переведення його в комплексне з'єднання, вимірювання інтенсивності люмінесценції (478 нм) поверхневого комплексу кадмію (II) і визначення вмісту кадмію за градувальним графіком [132].

В роботі [133] детально вивчена сорбція Zn (II) на носіях, модифікованих 8-оксихіноліном і його похідними. Методика застосована для сорбційно-флуориметричного визначення Zn (II) у річковій і стічних водах.

Розроблено винахід [134] для визначення наявності важких металів у водних розчинах. Поставлена задача вирішується додаванням в досліджуваний

розчин відомої кількості білка і люмінесцентного зонда.

У запропонованому способі [135] повідомляється про одночасне визначення декількох хімічних сполук у пробі. Був вимірний зразок водного розчину з 6 М соляної кислоти, що містить всі три токсичних іона: талій в концентрації 10^{-3} мг/см³, свинець в концентрації $3 \cdot 10^{-5}$ мг/см³ і вісмут в концентрації 10^{-4} мг/см³.

Хемілюмінесцентні методи аналізу забезпечують визначення концентрацій на рівні $10^{-5} - 10^{-7}$ М.

В роботі [136] вивчена можливість спільного визначення концентрації нікелю або кадмію у воді. Для цього в аналізований водний розчин попередньо вносять комплексоутворювач – трилон Б.

Перевагами люмінесценції є: висока чутливість визначення на рівні ГДК; можливість аналізувати досить складні суміші; можливість аналізу каламутних і забарвлених середовищ при застосуванні люмінесцентних індикаторів; простота застосування і невелика вартість апаратури.

Недоліки методу: не завжди вдається досягти необхідної селективності.

1.3.2 Хроматографічні методи аналізу

Хроматографія – це фізико-хімічний метод розділення речовин, заснований на розподілі компонентів між двома фазами – рухомою (рідина або газ) і нерухомою (сорбент) [137].

Для якісного визначення іонів важких металів у воді пропонується використовувати метод тонкошарової хроматографії із закріпленим шаром носія [138, 139]. На хроматограмі утворюються плями наступного забарвлення: Cd^{2+} – жовта, Hg^{2+} , Bi^{3+} – коричнево-чорна, Pb^{2+} – коричнева, Cu^{2+} – темно-коричнева.

Для кількісного експрес-визначення іонів важких металів у воді рекомендовано використовувати метод паперової хроматографії [140].

Даний метод відрізняється високою продуктивністю визначень, так як на

одній смужці паперу можна хроматографувати відразу до 40 проб, витрачаючи на це близько 1 години. Аналіз можна здійснити, маючи всього одну краплю розчину, що аналізується.

Детально описаний процес виявлення паперової хроматограми шляхом обприскування 1Н розчином сульфиду натрію [141]. На хроматограмі з'являються чорні плями сульфиду свинцю з різними концентраціями Pb^{2+} . Вимірюють площі отриманих плям і будують криву залежності величини плями (в $см^2$) від концентрації свинцю (в величинах ГДК).

В результаті досліджень представлена можливість використання тонкошарової хроматографії (ТШХ) для кількісного визначення катіонів металів на прикладі катіонів Zn^{2+} [142].

За методом рідинної хроматографії визначають вміст важких металів у пробі в діапазоні $1 \cdot 10^{-1} - 10$ мг/кг з відносною похибкою ± 20 %.

Запропоновано спосіб [143] для одночасного визначення вмісту іонів перехідних металів Fe (III), Fe (II), Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cd, Mn в природних, поверхневих, стічних та підземних водах. Сутність винаходу полягає у застосуванні хроматографічного комплексу Alliance Waters з поділом іонів на хроматографічній колонці DeltaPac. Діапазон вимірювань масової концентрації для різних іонів перехідних металів складає від 0,1 до 20 мг/дм³. Розглянута можливість використання іонної хроматографії для аналізу важких металів у воді. Виділяють одноколонну та двухколонну іонну хроматографію [144, 145].

Розглянуто метод розділення комплексів металів після утворення комплексів з 2,4-піріділазо-резорцином при використанні двухколонної іонної хроматографії [146]. Чутливість даного визначення по міді становить 10 мкг/дм³ при об'ємі дози 100 мкл.

В роботі [147] розглянуто визначення важких металів методом безреагентної іонної хроматографії. На сьогоднішній день хроматограф ICS-5000 – сама передова модель. Прилад дозволяє отримати хроматограму з попереднім концентруванням проби для визначення концентрацій порядку нг/дм³.

Вченими запропоновано іонохроматографічне визначення металів у ви-

гляді аніонних комплексів з етилендіамінтетраоцтовою кислотою (ЕДТА) [148]. Чутливість визначення іонів цинку і кадмію складає на рівні $0,05 \text{ мкг/см}^3$.

На відміну від більшості інших методів аналізу, хроматографія одна не забезпечує надійної ідентифікації сполук, що визначаються. З цієї причини реальні концентрації сполук залишаються свідомо вище теоретичних меж їх виявлення.

До недоліків цих методів слід віднести те, що вони дуже трудомісткі, не володіють необхідною пороговою чутливістю, мають довгу тривалість пробопідготовки з використанням органічних екстрагентів (до 48 год) і вимагають наявності спеціальної дорогої апаратури.

1.3.3 Електрохімічні методи аналізу

Сучасні електрохімічні методи дають можливість проводити контроль слідових кількостей ВМ у водних об'єктах.

На сьогодні розроблені наступні електрохімічні методи вимірювання ВМ: полярографія постійного струму; імпульсна полярографія: нормальна (НПП) і диференційна (ДПП); інверсійна вольтамперометрія, кондуктометрія та кулонометрія.

В роботі [149] описано потенціометричний метод аналізу. По результатам вимірювання потенціалу активного металевого електрода можна судити про активність (концентрації) іонів однойменного металу в розчині. Також розглянуто кондуктометричний метод аналізу, заснований на використанні залежності електропровідності розчинів від їх концентрації. Перевагами методу є простота, висока чутливість (до 10^{-4} мг/дм^3) і достатня точність (2 %), а основним недоліком – мала селективність.

Вченими був реалізований процес електрохімічної пробопідготовки та аналізу токсичних металів у природних водах в однокамерному електролізері із чотирма електродами із використанням портативного інверсійно-вольтамперометричного приладу [150].

В роботі [151] розглянуто визначення важких металів у воді на рівні ГДК методом інверсійної вольтамперометрії з використанням ртутних електродів.

В роботі [152] досліджено вміст Zn, Cu і Cd річках Карагайла і Камиш-Узяк. Вимірювання масових концентрацій металів проводили методом інверсійної вольтамперометрії на приладі СТА. Концентрація цинку варіюється в межах 0,069 – 5,24 мг/дм³; міді 0,0015 – 0,0058 мг/дм³; кадмію 0,00048 – 0,01 мг/дм³.

Описано екстракційно-вольтамперометричне визначення цинку, кадмію, свинцю, міді та заліза в твердих зразках природних об'єктів [153]. Також розглянуто спосіб [154], в якому в режимі анодної розгортки у вигляді піків визначають концентрації цинку, кадмію, свинцю та міді.

Детально вивчено процес електролітичного осадження іонів важких металів з ртутним катодом при визначенні слідів елементів. Таким методом кількісно осаджують Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd та інші. Домішки металів визначають полярографічно [155]. В роботі [156] запропонований спосіб потенціометричного визначення важких металів з використанням нового сенсора за методом осаджувального титрування. Представлені результати дослідження [157] можливості визначення іонів кадмію (II), свинцю (II) і міді (II) потенціометричними методами стандартних добавок в межах концентрації, що знаходяться за межами нижньої межі чутливості електродів.

Автори роботи [157] пропонують надати кількісну оцінку гідролізу іонів важких металів за допомогою методу прямої потенціометрії на прикладі розчинів іонів міді (II), цинку (II), свинцю (II).

Вивчена сорбція іонів Cu²⁺ та Ni²⁺ методом класичної полярографії в статичних умовах поліфункціональними аніонітами. Даний метод володіє експресністю і високою точністю, відносна похибка у визначенні концентрації металів в розчинах не перевищує 2 – 3 % [159].

Вченими показана можливість селективного визначення іонів міді (II) методом капілярного електрофорезу, використовуючи пряме УФ-детектування комплексу Cu (II)-ЕДТА в лужному середовищі. Межа виявлення міді становить

близько $0,05 \text{ мг/дм}^3$. Відносна похибка вимірювання складала 6 – 18 % [160].

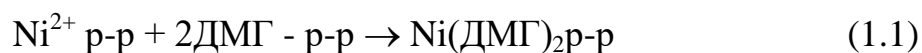
Авторами роботи [161] представлено сумісне визначення нікелю з іншими елементами у природних водах методом імпульсної полярографії. В якості фонового розчину використовували $0,5 \text{ М NH}_4\text{OH} + 0,5 \text{ М NH}_4\text{Cl} + 0,2 \text{ М CaCl}_2$. Діапазон визначення концентрації Ni (II) був в інтервалі від 0,01 до 5 мкг/см^3 .

Розглянута можливість використання методу подвійних добавок для визначення концентрації іонів міді у водах, що містять барвники. Похибка визначення міді в модельних системах на основі водопровідної води склала 30 % [162]. Автори роботи [163] визначали залишкову концентрацію важких металів після їх сорбції на магнетиті методом інверсійної вольтамперометрії (ІВА). Вимірювання проводили на універсальному полярографі ПУ-1. В роботі застосовувалася трьохелектродна схема, що включає вуглестіловий (робочий), платиновий (допоміжний) і насичений хлоридсрібляний (порівняння) електроди. Діапазон концентрацій лежав у межах $5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ мг/дм}^3$.

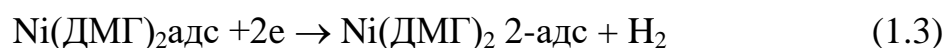
В роботі [164] отримано задовільні результати при дослідженні ефективності очищення стічних вод від іонів важких металів з використанням сорбенту на основі модифікованого лушпиння пшениці. Залишкову концентрацію визначали вольтамперометричним методом на приладі АКВ-07 МК, виготовленим фірмою «Аквілон». Похибка вимірювань кінцевих концентрацій на приладі становить 15 %.

Автори роботи [165] визначали концентрацію кадмію та свинцю після сорбції їх у статичних умовах на композиційних сорбентах методом інверсійної полярографії полярографом "ЕКОТЕСТ – ВА".

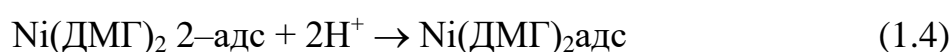
Запропоновано визначення масових концентрацій іонів нікелю з використанням аналізатора «ІВА-5» [166]. Суть методу полягає у попередньому концентруванні іонів нікелю в складі комплексу з діметілгліоксिमом (ДМГ) на поверхні графітового електрода і подальшому катодному відновленні цього комплексу. На першому етапі в розчині утворюється комплекс Ni (ДМГ) , який при потенціалі $-0,75\text{В}$ адсорбується на поверхню електрода:



На другому етапі протікає процес відновлення діметілгліоксिमата нікелю, при цьому каталітично виділяється водень:



Одночасно протікає хімічна реакція регенерації комплексу:



Для визначення концентрації іонів Zn (II), Cd (II), Pb (II) та Cu (II) в підземних водах пропонується застосування методу імпульсної диференційної вольтамперометрії [167]. Концентрація мікроелементів знаходилась в діапазонах 0,01 – 0,37; 1,27 – 49,5; 0,41 – 29,8 та 0,13 – 98,09 мкг/дм³ для Cd (II), Cu (II), Pb (II) та Zn (II), відповідно.

Вченими представлено визначення концентрації іонів важких металів в розчинах методом змінноточної інверсійної вольтамперометрії на комп'ютеризованому вольтамперометричному комплексі з використанням трьохелектродної скляної ячейки. В якості порівняльного електрода використовували насичений хлорсрібляний електрод ЕВЛ1М4. В якості електроліту використовували 0,2 Н НСІ. Концентрації іонів свинцю, міді та кадмію визначали методом добавок [168].

1.4 Основні методи доочищення води від іонів важких металів

З огляду на те, що важкі метали відносяться до пріоритетних забруднюючих речовин, виникає необхідність у застосуванні сучасних методів, які здатні забезпечувати ефективну очистку від іонів важких металів.

При виборі того чи іншого методу очищення води користуються даними

щодо об'єму стоків, складу та вмісту в них домішок та техніко-економічних міркувань.

1.4.1 Сорбційні методи

Сорбційні методи очищення стічних вод наряду з високою ефективністю, відносяться до найбільш екологічно чистих методів. Основним критерієм при виборі матеріалу для доочищення стічних вод є його сорбційні якості, пориста структура і економічність. Найбільш популярними при очищенні стічних вод від іонів важких металів визнані вуглецеві сорбенти, цеоліти, природні глини, кремнезем, торф і продукти його переробки, золи та інші [169, 170].

Метод адсорбції полягає у концентруванні компонентів на поверхні хімічно-інертного сорбенту внаслідок міжмолекулярної взаємодії.

Автор роботи [171] використовував різні марки активованого вугілля при сорбції іонів важких металів та виявив при цьому різну поглинальну здатність. Основним фактором, що визначає ефективність сорбції, є величина рН. Максимум сорбції вдалось досягти при рН 4, тобто до утворення продуктів гідролізу. Встановлено, що гранульоване активоване вугілля, насичене нітрогуміновою кислотою, володіє високою поглинальною здатністю по відношенню до іонів важких металів.

Науковці [172] досліджували сорбцію іонів свинцю активованим вугіллям (АВ) на основі бурого вугілля Олександрійського місценародження (Україна). Вивчена кінетика процесу і отримані ізотерми адсорбції іонів Pb^{2+} для області початкових концентрацій солі 0,001 – 0,1 моль/дм³.

В роботі [173] використовували активовані і модифіковані вуглецеві волокнисті адсорбенти. Показано, що сорбційна здатність адсорбентів залежить від величин питомої поверхні і ступеня окислення. Для порівняння сорбційної здатності досліджуваних матеріалів було взято вугілля марки БАУ-А.

Вченими [174] вивчена адсорбція іонів міді і свинцю на чайових відходах з водних розчинів. Адсорбційна ємність була найвищою при рН розчину в

діапазоні 5 – 6. Рівноважні дані були задовільно підігнані до ізотерм Ленгмюра і Фрейндліха. Відходи чаю є найкращим адсорбентом у порівнянні з альтернативними недорогими адсорбентами, описаними в літературі.

Розроблений і апробований на модельних розчинах і природній воді новий метод сорбційного концентрування міді і свинцю на магнетиті з наступним кількісним визначенням [175].

Дослідниками [176] отримано нові модифіковані сорбенти на основі опок Астраханської області. Визначено кінетику сорбції іонів кадмію з водних розчинів. Показано високу ефективність використання нових модифікованих сорбентів СВ-1А2 і СВ-1-А3 зі ступенем очищення до 98 %. Для очищення можливо використовувати воду з мережі господарсько-питного водопостачання, річкову, озерну і артезіанські води.

Науковцями [177] представлені термодинамічні і кінетичні дані по сорбції іонів важких металів на сорбентах нового типу – сірковмісні полімери. Дослідження кінетики процесу показує, що при малому часу контакту розчину з сорбентом сорбція протікає при дифузійному контролі. Збільшення часу сорбції сприяє утворенню термодинамічно стабільних комплексів.

Сорбційні методи економічно вигідні лише за умови багаторазового використання сорбентів. Після регенерації сорбентів утворюється велика кількість високотоксичних і висококонцентрованих елюатів, які необхідно піддавати додатковому знешкодження та утилізації. Тому все більшу увагу привертають методи очищення, засновані на іонному обміні з використанням природних і синтетичних матеріалів.

Суть іонного обміну полягає в здатності іонообмінних матеріалів або іонітів поглинати із води позитивні або негативні іони в обмін на еквівалентну кількість іонів іоніту. Проте основним недоліком іонообмінного методу є необхідність подачі на іонообмінні установки стічних вод, попередньо очищених від зважених речовин, ціанідів, іонів заліза, нафтопродуктів і інших органічних речовин.

Автори роботи [178] експериментально досліджували видалення іонів Pb^{2+} ,

Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} і Ni^{2+} з водних розчинів із використанням іонообмінної смоли Lewatit CNP 80 (слабокислотна) і порівнювали з Lewatit TP 207 (слабокислотна і хелатна). Селективність зростала в ряду: $\text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Показано, що Lewatit CNP 80 можна використовувати для ефективного видалення Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} і Ni^{2+} з водних розчинів.

Науковці [179] пропонують застосовувати карбоксильний катіоніт КБ-2Е при сорбції іонів Cu^{2+} . При співвідношенні об'єм розчину:маса сорбенту 250:1 в статичних умовах при рН розчину 4,5 ємність становить 1,2 ммоль Cu /г. Показана перспективність використання іоніту Dowex G-26 для очищення мідьміських стоків [180]. Ємність смоли становить 125 мг Cu /г, ступінь вилучення 99,6 %.

В роботі [181] вивчали процеси сорбції розчинів, що містять іони міді з цинком, міді з кадмієм і міді з нікелем. Для цього використовували катіоніт КУ-2-8 в Na^+ -формі. Ступінь вилучення іонів важких металів з розчинів була високою у всіх проведених дослідях, а перші 600 cm^3 практично не містять іонів важких металів. Регенерацію іоніту проводили 5 % сірчаною кислотою.

Автори [182] пропонують спростити технологічну схему іонообмінного способу очищення стічних вод від солей важких металів за рахунок застосування натрій-катіонування. При цьому всі іони металів і іони водню, що містяться в стоках, обмінюються на іони натрію. Вода після натрій-катіонітових фільтрів стає пом'якшеною і нетоксичною. Були вивчені рівноважні та кінетичні закономірності сорбції іонів міді, цинку і кальцію на катіоніті КУ-2 в натрієвій формі. З отриманих даних найменш сорбованим в системі є іон цинку. В якості фільтрів другої ступені очистки при рН розчину 2 – 3 використовували катіоніт КБ-4П, який має в своєму складі карбонільні функціональні групи ($-\text{COOH}$), що енергійно поглинають іони водню. Для умов очищення стічних вод при співвідношенні іонів $\text{Cu}/\text{Zn} > 1,5$ у воді гірше сорбується мідь.

В якості сорбентів використовували катіоніт КРФ-10П [183] та фосфорнокислий катіоніт КФП-12 [184]. Слабокислотний катіоніт КФП-12 має високу спорідненість до іонів водню і низьку до іонів амонію, що обумовлює

відмінність у вимиванні розчинів мінеральних кислот і амонійних солей по відношенню до іонів металів.

В роботі [185] проводили дослідження по сорбції іонів важких металів Cu (II) та Pb (II) в жорсткій та пом'якшеній воді на трьох матеріалах: карбоксильна D113 та хелатуюча смола D463 (Китай), а також волокнистий матеріал Аквален-2 (Росія), що містить амінні та карбоксильні групи у співвідношенні 1:10. Концентрація Pb^{2+} у вихідному розчині становила від 0,01 до 10 мг/дм³ і від 0,05 до 50 мг/дм³ для Cu^{2+} . Показано, що Аквален-2 володіє найбільшою спорідненістю до іонів важких металів і проявляє найбільшу швидкість їх зв'язування в присутності іонів жорсткості.

Автори приводять результати [186] випробувань нового адсорбенту СЦЛ-1 для очищення води від домішок важких металів, зокрема, двовалентних катіонів міді, цинку і заліза. Показано, що адсорбент СЦЛ-1 володіє розвинутою мікроструктурою і високими сорбційними властивостями до 26 мг/г по відношенню до іонів Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} . Сорбент можна регенерувати розчинами карбонатів лужних металів. Адсорбент може бути використаний в статичних або динамічних системах водоочищення від іонів важких металів. Він екологічно безпечний і після регенерації його можна використовувати, наприклад, в якості компонента ґрунту.

Смоли використовують для вилучення металів як індивідуально, так і в складі композитів. Автори [187] отримали сорбент з хітозану і смоли Amberjet в H^+ -формі. Мідь сорбується одночасно на сульфогрупах смоли і аміногрупах хітозану, розташованих як на поверхні, так і в об'ємі полімерного каркасу.

Показано, що глини, модифіковані гуматом натрію, мають більшу ємність щодо природної в 1,5 – 2,5 рази і розширюється оптимальний для сорбції інтервал рН з 6,5 – 8,0 до 5,0 – 8,0. Поглинання важких металів проходить по іонообмінному механізму з подальшим утворенням важкорозчинних гуматів, ступінь десорбції яких менше 2 % [188].

Завдяки пористій структурі, цеоліти мають сорбційні властивості, але через невисоку ємність їх доцільніше застосовувати як носії, а не сорбенти. Єм-

ність кліноптилоліту по міді дорівнює 13,6 мг/г, а після модифікування аморфним гідроксидом заліза (ІІІ) досягає 37,5 мг/г, процес проводиться в гідротермальних умовах (70 °С) протягом 60 годин з використанням розчинів: 1 М Fe(NO₃)₃ і 5 М КОН [189]. Зростання ємності викликано накопиченням негативного заряду на мінеральному каркасі, збільшенням питомої поверхні до 151 м²/г та участю в сорбції його активних центрів (-Fe-OH).

Авторами [190, 191] вперше синтезовані і досліджені композиційні сорбенти (КУ-2-8, КУ-23) на основі універсальних катіонів і гідроксидів дво- і тривалентного заліза. Синтез проводився в динамічних умовах при кімнатній температурі і включав в себе підготовку катіонітів (набухання, відмулювання), насичення їх залізом, обробку розчином лугу і промивку. Ємність отриманих сорбентів по важких металах досягає 10 мг-екв/г, що в 2,5 і 3,3 рази вище ємностей катіоніту КУ-2-8 і гідроксиду заліза (ІІІ), відповідно.

1.4.2 Електрохімічні методи

Електрохімічні методи характеризуються як ефективні та прогресивні технології очищення води. Установки по реалізації цих методів досить компактні, високопродуктивні, процеси управління та експлуатації просто автоматизуються. Електрохімічні методи дозволяють вилучати зі стоків цінні компоненти при відносно простій автоматизованій технологічній схемі очистки, часто без використання хімічних реагентів. Основним недоліком цих методів є великі витрати електроенергії.

Найбільше поширення набули електрокоагуляція, електрофлотація та електродіаліз.

Перспективним напрямком є іонна електрофлотація при очищенні стічних вод і вилученні металів із розведених розчинів. При відповідних умовах можна розділяти іони різних елементів, що мають однакові за величиною і знаком заряд [192].

Аналіз результатів досліджень [193] дозволяє зробити висновок, що ефек-

тивність електрофлотаційного процесу вилучення часток дисперсної фази важко розчинних сполук важких металів залежить від їх розміру. Встановлено, що в присутності флокулянтів різних типів процес вилучення часток характеризується більш низьким значенням залишкової концентрації металів у порівнянні з чистими розчинами. В присутності флокулянта катіонного типу в діапазоні концентрацій $1,5 - 2 \text{ мг/дм}^3$ α підвищується до $99 - 100 \%$, час електрофлотації зменшується в 2 рази з 10 до $5 - 7$ хвилин. В присутності анінного флокулянту α становить $95 - 97 \%$.

Автори роботи [194] експериментально показали, що найбільша ступінь очищення води від нікелю, заліза, кадмію, міді та хрому досягається комбінованим способом, що полягає в пропусканні через воду, що очищується, змінного асиметричного струму з використанням нерозчинних електродів (нержавіюча сталь 12X18H10T, титановий сплав ВІД 4-0), введення коагулянту – сірчанокислого заліза $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ у співвідношенні початкових концентрацій іона-комплексоутворювача та іона, що вилучається, $2,5:1$ і відстоюванні води протягом 10 діб. При цьому ступінь очищення води дорівнює: від іонів нікелю $37,37 \%$, кадмію – $73,1 \%$, хрому – $91,41 \%$, міді – $99,14 \%$ і заліза – $99,71 \%$. Питомі енерговитрати складають $W = 0,34 \text{ (кВт} \cdot \text{год)/м}^3$.

Метод електрокоагуляції застосовують частіше всього з використанням розчинних у воді сталевих або алюмінієвих анодів. Розчинення металу відбувається під дією електричного струму. Перевагами методу є висока продуктивність, простота експлуатації, очищення до вимог ГДК, а також малі займані площі та мала чутливість до змін параметрів процесу. Недоліки методу – значна витрата електроенергії і металевих анодів.

В роботі [195] вивчена можливість застосування електрокоагуляційного способу водоочистки гальваностоків від іонів цинку з використанням алюмінієвих анодів.

В огляді [196] визначені значення оптимальної щільності струму для електрокоагуляційного вилучення іонів нікелю, міді, цинку і заліза в статичних умовах. Ефективність методу склала не менше 98% , питомі витрати електрое-

нергії $0,25 \text{ кВт} \cdot \text{год} / \text{м}^3$. Також досліджували поведінку алюмінію при анодній поляризації. Отриманий електрохімічним шляхом гідроксид алюмінію має пористу структуру гідрогелю та активно сорбує на своїй поверхні іони важких металів.

Метод електрокоагуляції ефективний при виділенні хрому [197]. При електрокоагуляційній обробці стічних вод з використанням розчинних сталевих анодів можна здійснювати відновлення шестивалентного хрому, а також проводити співосадження іонів важких і кольорових металів на гідроксиді заліза.

Електродіаліз є різновидом електролізу і заснований на явищі вибіркового перенесення іонів через напівпроникні іонообмінні мембрани під дією постійного електричного струму. До переваг електродіалізу відносять можливість очищення стоків від розчинених домішок до рівня ГДК, повернення очищеної води і регенованих речовин у виробництво. Електродіалізнi установки характеризуються також відносною простотою і малогабаритністю. До недоліків застосування електродіалізнiх схем відносять підвищену витрату електроенергії на переробку стоків і необхідність їх ретельного попереднього очищення від механічних і органічних забруднень перед подачею в електродіалізатор [198].

Процеси електрохімічного відновлення нікелю детально вивчені в роботі [199]. Досліди проводили з використанням $0,001 \text{ М}$ розчину NiSO_4 при одночасній електрохімічній регенерації іонообмінних смол. В результаті отримали воду з концентрацією іонів Ni^{2+} менше $0,1 \text{ мг} / \text{дм}^3$ при швидкості потоку розчину $2,02 \cdot 10^{-4} \text{ дм}^3 / \text{см}$ та щільності струму $30 \text{ А} / \text{м}^2$.

Авторами роботи [200] вивчено електрохімічне вилучення міді із застосуванням двокамерного електролізера з аніонною мембраною МА-41. Процес електролізу проводили за напруги 5 В протягом 6 год, концентрація міді зменшилася до $5 - 7 \text{ мг} / \text{дм}^3$.

1.4.3 Баромембранні методи

До баромембранних методів належать: зворотній осмос, мікрофільтрація,

ультрафільтрація та нанофільтрація.

Зворотньоосмотичні мембрани за селективними властивостями є найбільш вибірковыми та ефективними по коефіцієнту розділення розчинів. Вони застосовуються для виробництва надчистої води, так як розміри пор у зворотньоосмотичних мембранах можна порівняти з розміром молекули води. В основі принципу роботи установок зворотнього осмосу лежить одnobічне надходження води через напівпроникну мембрану. Як правило, такі установки є фінальним етапом очищення природної та стічної води.

При розгляді сутності зворотнього осмосу науковці [201] обговорюють енергетичну гіпотезу, яка полягає у «протискуванні» молекул домішок через мембрани, що обумовлено енергією гідратації частинок домішок. Процес цей тим легше, чим менше енергія гідратації. Здатність мембран затримувати іони розчинених речовин збігається з рядом збільшення їх енергії гідратації: $\text{H}^+ < \text{NO}_3^- < \text{J}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{K}^+ < \text{F}^- < \text{Na}^+ < \text{SO}_4^{2-} < \text{Ba}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+}$.

Також існує капілярно-фільтраційна (сорбційна) гіпотеза. Передбачається, що шар води перед мембраною має товщину кількох десятків молекул, і вода всередині пор має знижену розчинну здатність у порівнянні з вихідною водою, і тому йони домішок не проходять через пори, тому що розчинник їх погано розчиняє.

Ультрафільтрування застосовують для розділення систем, в яких молекулярна маса розчинених компонентів набагато більша за молекулярну масу розчинника. Процес нанофільтрування використовують для розділення речовин за робочих тисків 1 – 2 МПа з молекулярною масою 300 – 500 D. Мікрофільтрування застосовують для відокремлення від розчинника завислих та колоїдних часточок розміром 0,1 – 10 мкм. Рушійна сила процесу – різниця тисків 0,01 – 0,05 МПа з обох боків мембрани [202].

Переваги даних методів полягають у малих енерговитратах, простоті конструкцій апаратів і установок, малих їх габаритах, простоті експлуатації, енергія в основному витрачається на створення підвищеного тиску над розчи-

ном. До недоліків слід віднести виникнення явища концентраційної поляризації, що призводить до погіршення характеристик мембранних апаратів та необхідність у попередній підготовці розчинів.

В матеріалах [203] досліджено вплив умов експлуатації, включаючи значення рН, подачі потоку та прикладеного тиску на вилучення важких металів із використанням нанофільтраційної мембрани для виробництва питної води. В експериментах використовували поліамідну мембрану. Вихідні розчини містили нітрат свинцю та сульфат нікелю із концентраціями 1 мг/дм³. Згідно з результатами, вилучено 93 % нікелю та 86 % іонів свинцю.

Авторами роботи [204] розглянута можливість видалення іонів важких металів при застосуванні нанофільтраційної мембрани NF270. Результати показали, що ефективність вилучення міді становила майже 100 % при низьких концентраціях, але знизилась до 58 % при більш високих концентраціях. Використовуючи розчини із концентраціями 1000 мг/дм³, рН = 1,5 ± 0,2 та при тиску 4 атмосфери, ефективність вилучення становила відповідно 99 %, 89 % та 74 % для кадмію, марганцю та свинцю. Не вдалось затримати тільки As (III).

У всіх установках для здійснення мембранних процесів можуть бути використані як мембрани з жорсткою структурою (керамічні), так і ущільнюючі (полімерні) мембрани. В даний час промисловістю випускаються полімерні напівпроникні мембрани з наступних матеріалів: полікарбонату, політетрафторетилену, поліпропілену, поліаміду, складних ефірів целюлози та інші. Ацетат целюлози є першим полімером, який застосували при виготовленні мембран, і його все ще використовують в деяких випадках, коли потрібна особлива стійкість до заростання. Унікальним мембранним продуктом на світовому ринку є композиційні керамічні мембрани. Це складні мембрани з двох матеріалів – пористої металевої підкладки (основи) і активного керамічного шару [205].

В роботі [206] вивчено продуктивність мембрани типу тонкої композиційної спіральної плівки в процесі зворотнього осмосу для вилучення Cu²⁺ та Ni²⁺. Експериментальні результати показали, що завдяки більшій іонній величині Cu²⁺ його вилучення з модельних розчинів було кращим за вилучення

Ni^{2+} . Отримані результати показали, що на процеси вилучення іонів впливає прикладений тиск. Для вивчення впливу збільшення іонного розміру на ефективність вилучення мембраною, іони Cu^{2+} та Ni^{2+} були хелатовані дизодіумом солі етилендіамінтетрауксусної кислоти (Na_2EDTA). Отримані результати вказують на те, що Na_2EDTA може збільшувати розмір і тим самим ефективність вилучення іонів Cu^{2+} та Ni^{2+} за допомогою використаної мембрани.

Автором [207] ретельно проводились дослідження щодо впливу основних технологічних параметрів нанофільтраційного та зворотньоосмотичного процесу (температури, вихідної концентрації важких металів, рН вихідної води). Установка включала два паралельні мембранні апарати з рулонними мембранними елементами. Експерименти проводилися при постійній витраті вихідної води $5,5 \text{ дм}^3/\text{хв}$ і робочому тиску 4,5 бар. Використовувалися нанофільтраційний рулонний мембранний модуль «Владіпор» моделі Ерн-Б-45-300 з площею мембрани $0,25 - 0,3 \text{ м}^2$ і низьконапірний 3О рулонний мембранний модуль «Desal» моделі TFM 75 NT з площею мембрани $0,4 \text{ м}^2$. Важкі метали використовувалися у вигляді солей: FeCl_3 , NiCl_2 , CuCl_2 , ZnCl_2 , CdCl_2 . Також була досліджена ефективність використання антискалантів для сповільнення осадовідкладень на мембранах. Аналіз вмісту важких металів у відібраних пробах проводився на атомно-абсорбційному спектрометрі «Квант-АФА» з плазмовим атомізатором.

В матеріалах роботи [208] розглянуто вплив фізико-хімічних властивостей нанофільтраційних мембран на вилучення важких металів з морської води. В експериментах застосовували 3 типи мембран, а саме: FL, NF90 та NF70. З отриманих даних випливає, що для двох НФ-мембран з відносно щільною структурою пір (NF 90 і FL) характерно ≥ 50 %-ве видалення іонів Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , As^{3+} , крім нікелю, алюмінію і олова. Причини такого затримання цими мембранами трьох металів, як і низького затримання групи металів мембраною NF70, в роботі не пояснюють. Також проводили дослідження щодо вилучення ряду важких металів з води озера Reghaïa (Ал-

жир). Показано, що ступінь вилучення йонів при очищенні води, що містить, наприклад, хром, нікель, кадмій, свинець від 0,208 до 0,904 мг/дм³, становить 42 – 48 %.

Висновки до розділу 1

Виходячи з огляду наукових праць та патентів за останні роки було проаналізовано основні методи доочищення та визначення важких металів у воді.

Встановлено, що форми сполук важких металів залежать від реакції середовища, процесів гідролізу та комплексоутворення, а форми міграції обумовлюються їх хімічними властивостями. Серед відомих металів-забруднювачів найбільшу загрозу для живих організмів представляють кадмій, свинець та ртуть.

Серед розглянутих методів визначення важких металів оптичні методи мають ряд переваг, а саме: точність, експресність, можливість автоматизації та комп'ютеризації аналізів та низькі межі виявлення елементів ($10^{-1} - 10^{-4}$ мкг/см³). До недоліків цих методів аналізу слід віднести складність обслуговування апаратури та її вартість, багатоопераційність вимірювання, велика тривалість прободготовки та тривалість аналізу.

Найбільш перспективними є електрохімічні методи аналізу, які дозволяють визначати залишкові концентрації важких металів на рівні гранично допустимих та за межами нижньої межі чутливості електродів.

Серед існуючих методів доочистки води від важких металів найбільш ефективними є мембранні методи та метод іонного обміну. Дані методи дозволяють отримати воду високої якості. Разом з тим, широкому впровадженню існуючих методів очистки перешкоджають мала селективність іонообмінних матеріалів, низька продуктивність установок, а також відсутність надійних та доступних методик. Тому представлена робота присвячена вирішенню наступних питань:

- розробка чутливих методик визначення малих кількостей важких ме-

талів у воді для контролю її якості на рівні гранично допустимих концентрацій;

- створення ефективних методів концентрування іонів важких металів в розчинах;
- розробка та вдосконалення методів глибокого очищення води.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Об'єкти досліджень

В роботі для дослідження процесів іонообмінної обробки води та баромембранних методів очищення використовували водопровідну воду м. Києва (табл. 2.1.) та модельні розчини, характеристики яких наведені у наступних розділах (2.2.1 – 2.2.2).

Таблиця 2.1 – Характеристика водопровідної води

Показник	Водопровідна вода, м. Київ
Жорсткість, мг-екв/дм ³	4,3 – 5,2
Концентрація іонів кальцію, мг-екв/дм ³	3,60 – 4,0
Концентрація іонів магнію, мг-екв/дм ³	0,80 – 1,2
Концентрація іонів міді, мкг/дм ³	6,010
Концентрація іонів свинцю, мкг/дм ³	0,614
Концентрація іонів кадмію, мкг/дм ³	13,15
Концентрація іонів цинку, мкг/дм ³	67,31
Концентрація іонів нікелю, мкг/дм ³	18,59
рН, од.	7,10 – 7,80

2.2 Методи дослідження

2.2.1 Іонообмінне вилучення іонів важких металів з води

В процесах іонообмінного очищення води від іонів важких металів в присутності іонів жорсткості використовували сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 в

H^+ - та Na^+ -формі. В сольову форму катіоніт переводили 1 %-м розчином гідроксиду натрію. Як модельні використовували розчини солей металів в дистильованій та водопровідній воді м. Києва (табл. 2.1).

Процеси сорбції проводили в статичних та динамічних умовах. В статичних умовах сорбцію іонів міді проводили через іоніт об'ємом $5 - 10 \text{ см}^3$, об'єм розчину складав від 0,5 до $2,0 \text{ дм}^3$, час сорбції та десорбції 2 – 5 діб. Концентрація міді в модельних розчинах становила від 1 до 200 мг/дм^3 .

В динамічних умовах фільтрували модельні розчини солей металів через шар іоніту об'ємом $10 - 20 \text{ см}^3$ в колонці діаметром 2 см^3 при витраті $10 - 15 \text{ см}^3/\text{хв}$.

При сорбції використовували модельні розчини із вмістом по іонах міді $1 - 30 \text{ мг/дм}^3$ та $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ мг/дм}^3$, по іонах свинцю $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ мг/дм}^3$, по іонах цинку $0,9 - 1,24 \text{ мг/дм}^3$, по іонах кадмію $0,88 - 1,34 \text{ мг/дм}^3$ та по іонах нікелю $1,225 - 1,6 \text{ мг/дм}^3$.

Об'єм проб становив $0,5 - 1,0 \text{ дм}^3$. В очищеній воді контролювали вміст іонів важких металів [209, 212], жорсткості та рН [210], лужність та кислотність [211].

Регенерацію катіоніту проводили розчинами соляної кислоти з концентрацією 1,52, 1,9, 2,0 та $3,6 \text{ г-екв/дм}^3$. Витрата регенераційного розчину складала $1 - 2 \text{ см}^3/\text{хв}$ (швидкість фільтрування $0,2 - 0,4 \text{ м/год}$). У відібраних пробах, об'ємом $10 - 50 \text{ см}^3$, визначали концентрацію іонів важких металів [209, 212] та загальну жорсткість [210].

Також в роботі використовували слабокислотний катіоніт DOWEX MAC-3 в кислій та Na^+ -формі. Сорбцію міді проводили з розчинів концентрацією $1 - 1000 \text{ мг/дм}^3$ в статичних умовах. Об'єм іоніту $5 - 20 \text{ см}^3$, об'єм води $500 - 2000 \text{ см}^3$.

Витрата води в динамічних умовах через колонку іоніту діаметром 2 см становила $10 - 15 \text{ см}^3/\text{хв}$. Регенерацію іоніту проводили 2 – 4 М розчинами соляної кислоти та 10%-м розчином хлористого натрію. Витрата регенераційного розчину становила $1 - 3 \text{ см}^3/\text{хв}$.

В пробах очищеної води та регенераційного розчину контролювали кон-

центрацію важких металів [209, 212], жорсткість та рН середовища [210], лужність та кислотність води [211].

Ємність іоніту (ОЄ, мг-екв/см³) в статичних умовах визначали за формулою, виходячи із початкової та кінцевої концентрацій іонів у розчині:

$$ОЄ = \frac{V \cdot (C_n - C_p)}{V_i}, \quad (2.1)$$

де V – об'єм розчину, з якого виділяють іони;

C_n та C_p – початкова та рівноважна концентрації розчину;

V_i – об'єм іоніту.

Обмінну динамічну ємність до проскоку розраховували за формулою:

$$ОДЄ_{до пр.} = \frac{\sum_{i=1}^m (C_{поч.} - C_i) \cdot V_n}{V_i}, \quad (2.2)$$

де $C_{поч.}$ – початкова концентрація іонів в розчині, мг-екв/дм³;

C_i – концентрація іонів в i -тій пробі після сорбції, мг-екв/дм³;

V_n – об'єм проби, см³;

V_i – об'єм іоніту, см³;

m – кількість проб, відібраних до проскоку іонів металу.

Повну обмінну динамічну ємність (ПОДЄ, мг-екв/см³) іоніту визначали за формулою, виходячи з маси сорбованих іонів на катіоніті:

$$ПОДЄ = \frac{\sum_{i=1}^n (C_{поч.} - C_i) \cdot V_n}{V_i}, \quad (2.3)$$

де $C_{поч.}$ – початкова концентрація іонів в розчині, мг-екв/дм³;

C_i – концентрація іонів в i -тій пробі після сорбції, мг-екв/дм³;

V_n – об'єм проби, см³;

V_i – об'єм іоніту, см³;

n – кількість проб відібраних до вичерпання ємності іоніту.

Ступінь вилучення іонів важких металів з водних розчинів на іоніті розраховували, як відношення залишкової і початкової концентрації:

$$A = \left(1 - \frac{C_{зал.}}{C_{поч.}}\right) \cdot 100\%, \quad (2.4)$$

де $C_{зал.}$ – залишкова концентрація іонів у розчині;

$C_{\text{поч.}}$ – початкова концентрація іонів у розчині.

Ступінь регенерації іоніту розраховували як відношення маси десорбованих і сорбованих іонів:

$$Z_n = \frac{\sum_{i=1}^n M_i^{\text{д}}}{M_c} \cdot 100\%, \quad (2.5)$$

де $M_i^{\text{д}}$ – кількість десорбованих іонів з i -тою пробою регенераційного розчину, мг-екв/дм³;

M_c – кількість сорбованих іонів, мг-екв/дм³.

Вивчено процеси концентрування іонів міді, цинку, кадмію та нікелю з води на фільтрі змішаної дії при використанні суміші катіоніту КУ-2-8 в H^+ -формі та аніоніту АВ-17-8 в OH^- -формі. Для переведення аніоніту в OH^- -форму використовували 4 %-й розчин лугу. Сорбцію іонів міді проводили з розчинів концентрацією $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³ в дистильованій та бідистильованій воді із об'ємом катіоніту КУ-2-8 та аніоніту АВ-17-8, см³: 20:20, 30:40, 20:30 та 40:60 відповідно. Сорбцію інших металів проводили із використанням модельних розчинів сульфату цинку ($C_{Zn}^{2+} = 0,1352$ мг/дм³), сульфату кадмію ($C_{Cd}^{2+} = 0,1353$ мг/дм³) та сульфату нікелю ($C_{Ni}^{2+} = 0,1410$ мг/дм³) у водопровідній воді ($J = 4,80 - 5,20$ мг-екв/дм³). Загальний об'єм іоніту складав 50 см³ ($V_{\text{КУ-2-8}} = 20$ см³, $V_{\text{АВ-17-8}} = 30$ см³).

Витрата розчинів у результаті сорбції становила 10 – 15 см³/хв (швидкість фільтрування 2,12 – 3,18 м/год), а внаслідок регенерації 1 – 2 см³/хв (швидкість фільтрування 0,2 – 0,4 м/год). Об'єм проб при сорбції становив 200 – 500 см³, а регенерації – 20 см³.

Регенерацію фільтрів змішаної дії проводили розчином 2 М соляної кислоти та розчином, що містив в 2 моль/дм³ HCl та 2 моль/дм³ NH₄Cl. Витрата регенераційного розчину становила 4 – 10 см³/см³.

В пробах очищеної води та регенераційного розчину контролювали вміст іонів міді, цинку, кадмію та нікелю методом інверсійної хронопотенціометрії [212] і жорсткості за допомогою трилонометрії з індикатором еріохром чорний Т [210].

Ступінь вилучення іонів міді, цинку, кадмію та нікелю, а також ступінь регенерації фільтру змішаної дії розраховували за формулами (2.4) та (2.5).

Результати досліджень опубліковано в роботах [1 – 3, 7 – 11] та розглянуто у розділі 3.

2.2.2 Мембранні методи

Процес очистки та концентрування розчинів проводили із використанням нанофільтраційної мембрани ОПМН-П. Для виконання досліджень використовували модельні розчини солей металів у дистильованій та водопровідній воді із концентраціями 0,0142 – 0,1250 мг/дм³.

Для покращення селективності мембрани у вихідні розчини додавали комплексо-ни: 0,005 N Трилон Б (рН = 6,02 – 8,65), 50 мг/дм³ оксиетилідендифосфонової кислоти (ОЕДФК) (рН = 6,21 – 9,26), 10 – 50 мг/дм³ нітрилтриметиленфосфонової кислоти (НТМФК) (рН = 6,53 – 8,03), 50 мг/дм³ Акватона та 20 мг/дм³ діетилдітіокарбаміната натрію (ДДТН) (рН = 6,46), 50 мг/дм³ Polymix, Alcofix-169 та KlarAid PC1194 (рН = 6,02 – 8,11), 20 мг-екв/дм³ CaCl₂ та 25 мг-екв/дм³ Na₂CO₃ (рН = 9,20 – 9,50)

У роботі використовували ячейку об'ємом 1 дм³ з площею мембрани 113,04 см². Робочий тиск змінювали від 0,15 до 0,40 МПа. Тиск створювали компресором, контролювали за допомогою манометра і регулювали за допомогою крана для скидання надлишкового тиску (рис. 2.1).

При заданому тиску відбирали проби перміату об'ємом по 100 см³, фіксували час відбору та визначали концентрацію іонів металів методом інверсійної хронопотенціометрії [212]. Ступінь відбору перміату складав від 10 до 90 %.

З метою покращення ефективності нанофільтраційної очистки та концентрування іонів цинку, кадмію та нікелю в присутності іонів жорсткості, їх розчини попередньо підігрівали до температури 30°, фільтрували на катіоніті КУ-2-8 в Н⁺-формі ($V_{\text{іоніту}} = 20 \text{ см}^3$), на фільтрі змішаної дії ($V_{\text{КУ-2-8}} = 20 \text{ см}^3$, Н⁺-форма; $V_{\text{АВ-17-8}} = 30 \text{ см}^3$, ОН⁻-форма) та на аніоніті АВ-17-8 в ОН⁻-формі

($V_{\text{іоніту}} = 30 \text{ см}^3$). В отримані розчини додавали 50 мг/дм^3 ОЕДФК або НТМФК та фільтрували через мембрану ОПМН-П, відбирали проби та фіксували час їх фільтрування. У перміаті та концентраті контролювали вміст іонів металів [212], а також іонів жорсткості [210].

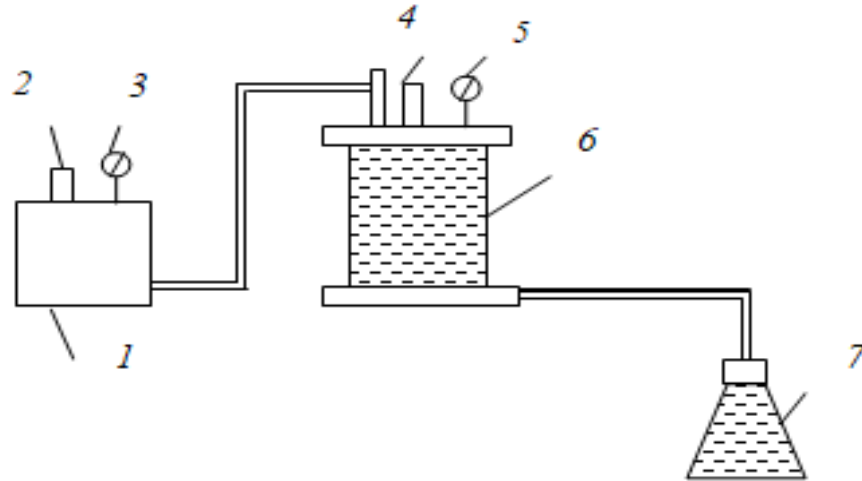


Рис. 2.1 – Схема нанофільтраційної установки: 1 – компресор; 2 – повітряний кран; 3, 5 – манометри; 4 – запобіжний клапан; 6 – ячейка з нанофільтраційною мембраною; 7 – приймач перміату

Селективність мембрани по компонентах розчину розраховували за формулою:

$$R = \frac{C_0 - C_n}{C_0} \cdot 100, \quad (2.6)$$

де C_0 , C_n – концентрація іонів цинку, кадмію або нікелю відповідно у вихідному розчині і перміаті.

Для кожної наступної, після першої проби враховували збільшення концентрації компоненту (C_0) за рахунок його накопичення в концентраті.

Продуктивність мембрани (швидкість трансмембранного потоку) визначали за формулою:

$$J = \frac{\Delta V}{S \cdot \Delta t}, \quad (2.7)$$

де ΔV – об'єм перміату (дм^3), що пройшов через мембрану S (м^2) за час відбору Δt (год) при $S = 0.0113 \text{ м}^2$.

Очищення води від іонів металів вивчали при використанні касети зі зво-

ротньоосмотичною мембраною низького тиску Filmtec TW30-1812-50. Площа мембрани складала $0,35 \text{ м}^2$.

Як модельні використовували розчини сульфату міді у дистильованій воді із концентрацією по іонах міді $C_{\text{Cu}^{2+}} = 4,75 - 2,56 \cdot 10^{-6} \text{ мг/дм}^3$ та розчини солей металів із концентраціями $0,1012 - 0,1625 \text{ мг/дм}^3$ у водопровідній воді ($\text{Ж} = 4,40 - 5,50 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{pH} = 6,42 - 7,52$). Для покращення ефективності очистки у вихідні розчини додавали комплексопи: $0,005 \text{ г-екв}$ Трилону Б, $50 - 100 \text{ мг/дм}^3$ НТМФК та 50 мг/дм^3 ОЕДФК.

При фільтруванні води використовували розчини об'ємом $6 - 11 \text{ дм}^3$. Робочі розчини подавали в касету зі зворотньоосмотичною мембраною за допомогою насосу (рис. 2.2).

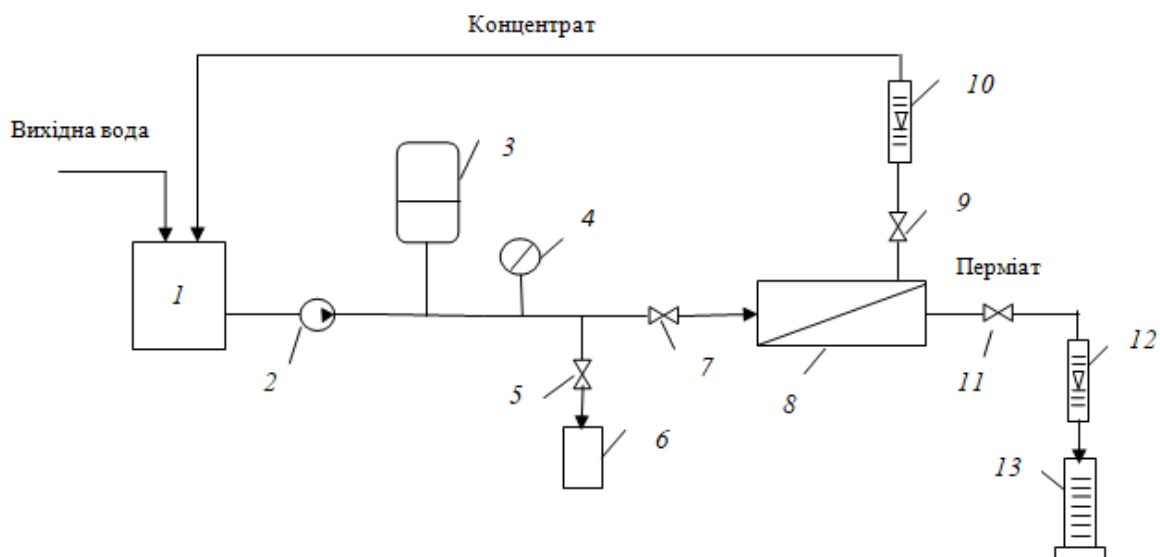


Рис. 2.2 – Схема зворотньоосмотичної установки: 1 – резервуар; 2 – насос; 3 – ресівер; 4 – манометр; 5, 7, 9, 11 – регулювальні вентилі; 6 – резервуар для зливу води; 8 – касета зі зворотньоосмотичною мембраною; 10, 12 – ротаметри; 13 – приймач перміату

Концентрат повертали в ємність з вихідним розчином, перміат відбирали окремо. Тиск в системі підтримували на рівні $0,2 - 0,4 \text{ МПа}$ за допомогою клапану скиду концентрату. Час відбору кожного дм^3 перміату фіксували за допомогою секундоміру. Ступінь відбору перміату складав від 10 до 100 %. Після відбору перміату, об'ємом 1 дм^3 , в кожній його пробі так само, як і у концентраті, визначали концентрацію іонів металів [209, 212], жорсткості та pH середовища

[210]. При фільтруванні робочих розчинів із концентрацією по іонах міді $C_{Cu^{2+}} = 0,1858 - 0,00275$ мг/дм³ в присутності комплексонів (0,005 г-екв/дм³ Трилону Б, 50 мг/дм³ ДДТН) концентрати збирали окремо. Об'єми вихідних розчинів складали 5 – 6 дм³. При відборі 1 дм³ перміату об'єм концентрату, що збирали окремо і регулювали за допомогою вентиля, складав 30 – 60 см³. Ступінь відбору перміату становив від 40 до 50 %. В процесі експлуатації зворотньоосмотичної мембрани періодично проводили її промивку, використовуючи 0,01 N розчин соляної кислоти.

Селективність та продуктивність мембрани розраховували за формулами (2.6) і (2.7).

Результати досліджень опубліковано в роботах [4 – 6] та розглянуто у розділі 4.

2.2.3 Методики контролю процесів очищення водних розчинів, що містять важкі метали

В роботі використовували наступні методики визначення концентрацій речовин.

Визначення жорсткості проводили методом трилонометрії із індикатором еріохром чорний Т [210].

Лужність та кислотність визначали методом кислотно-основного титрування із індикатором метилоранж [211].

Концентрацію іонів міді визначали фотометричним методом із діетилдітіокарбаматом натрію [209]. Визначення концентрації іонів кадмію, міді, цинку, свинцю та нікелю в розведених розчинах проводили при використанні твердотілого електроду, покритого амальгамою ртуті, методом інверсійної хронопотенціометрії [212].

Принцип методу інверсійної хронопотенціометрії (ІХП) полягає у вимірі часу розчинення Me^{n+} з поверхні індикаторного електроду, який був попередньо сконцентрований на ньому при електролізі. При проведенні вимірювань вико-

ристовуюють двухелектродну електрохімічну комірку. Для розрахунку вмісту елементів на електроди подається потенціал, який формується в блоці управління, з використанням спеціально розробленої комп'ютерної програми. Концентрацію кожного елементу визначають окремо. Далі автоматично будується хронопотенціограма інверсії за отриманими значеннями потенціалів.

В загальному вигляді процес електрохімічної інверсії описується схемою:



де φ_k , φ_i – відповідно потенціали концентрування та інверсії.

На основі аналізу теорії Нернста отримано рівняння, що зв'язує час інверсії τ_i з концентрацією іонів металу C_{Me}^{n+} , які визначаються в розчині при заданому потенціалі інверсії φ_i і часу електролітичного концентрування τ_k :

$$\tau_i = \frac{nFDSRC_{Me}}{\varphi_i \cdot \delta} \cdot \tau_k, \quad (2.9)$$

де n – валентність металу;

F – число Фарадея;

D – коефіцієнт дифузії Me^{n+} в розчині;

S – поверхня індикаторного електрода;

R – опір в електричній схемі інверсії;

δ – товщина подвійного електричного шару.

При однакових умовах проведення експерименту ряд параметрів в рівнянні (2.9) є незмінними і їх можна представити як:

$$\frac{nFDSR}{\varphi_i \cdot \delta} = const = K \quad (2.10)$$

Отже, час інверсії прямо пропорційний концентрації металів, які визначаються в розчині. На відміну від інших електрохімічних прийомів, метод ІХП має високу захищеність від перешкод за рахунок більших значень опору. Він практично не чутливий до ємнісних струмів, що дає можливість використання різних індикаторних електродів (ртутні плівкові електроди, срібло, золото та ін.) і спрощує конструкцію приладу.

У цьому випадку рівняння (2.10) спрощується:

$$\tau_i = K \cdot C_{Me} \cdot \tau_k \quad (2.11)$$

Вимірювання концентрації важких металів проводили із використанням приладу М-ХА1000-5, загальний вигляд якого представлений на рис 2.3.



Рис. 2.3 – Загальний вигляд аналізатора М-ХА1000-5

Аналізатор М-ХА1000-5 – повнофункціональний прилад, призначений для комплексного аналізу низьких концентрацій електрохімічно активних речовин в рідких середовищах на твердих електродах з використанням методу ІХП. Аналізатор внесений до Державного реєстру України засобів вимірювань (№ В 2551-07) [212].

2.3 Прилади та обладнання, використані в роботі

Для визначення фізичних величин використовували наступне обладнання:

- Зміну оптичної густини розчинів визначали фотоколориметром КФК-2;
- Зміну рН середовища визначали іономіром лабораторним И-160МИ;
- Вимірювання концентрації іонів міді, кадмію, цинку, свинцю та нікелю проводили за допомогою Аналізатора М-ХА 1000-5 при використанні твердотілого електроду, покритого амальгамою ртуті;
- Заміри маси речовини – ваги аналітичні електронні Radwag AS

110/С та ваги технічні Jadever JKH-1000

2.3.1 Реагенти та матеріали

При вивченні баромембранних методів для очищення розведених розчинів від іонів важких металів та створення ефективних методів їх концентрування застосовували нанофільтраційну мембрану ОПМН-П (табл. 2.2), касету зі зворотньоосмотичною мембраною низького тиску Filmtec TW30-1812-50 (табл. 2.3)

Таблиця 2.2 – Властивості нанофільтраційної мембрани ОПМН-П

Показник	Значення
Максимальна температура, °С	45
Робочий діапазон рН	2 ÷ 12
Робочий тиск, мПа	1,6
Мінімальна продуктивність по фільтрату при температурі 25 °С, $\text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$	100
Селективність, %:	
По 0,2% MgSO_4 , не менше	98,5
По 0,15% NaCl , не менше	55,0
Стійкість з Cl^- , млн^{-1} , не менше	1

Таблиця 2.3 – Властивості зворотньоосмотичної мембрани Filmtec TW30-1812-50

Показник	Значення
Продуктивність, $\text{дм}^3/\text{день}$ при тиску 4 – 7 бар і температурі 25 °С	225 – 395
Стійке солевидалення, %	98
Мінімальне солевидалення, %	96
Максимальна подача води, $\text{дм}^3/\text{хв.}$	7,6
Максимальний робочий тиск, бар	21
Максимальна робоча температура, °С	45
Максимальний колоїдний індекс	5
Діапазон рН (довготривала робота)	2 – 11
Діапазон рН (промивка до 30 хв)	1 – 13
Максимальна концентрація вільного хлору, $\text{мг}/\text{дм}^3$	<0,1
Розмір, мм	295 × 55

При іонообмінному вилученні іонів важких металів з водних розчинів використовували сильнокислотний катіоніт КУ-2-8, слабокислотний катіоніт

DOWEX MAC-3 та високоосновний аніоніт АВ-17-8 (табл. 2.4).

Таблиця 2.4 – Фізико-хімічні властивості іонітів

Характеристика	КУ-2-8	DOWEX MAC-3	АВ-17-8
Іонна форма	H^+	H^+	Cl^-
Тип, активна група	Катіоніт, сильно-кислотний, гелевий, полістирольний	Катіоніт, слабо-кислотний, макропористий, поліакрилатний	Аніоніт, високоосновний, гелевий, стирольний з 8% дивінілбензолу
Динамічна обмінна ємність, г-екв/дм ³	1,6	3,3	700
Повна статична обмінна ємність, г-екв/дм ³	1,8 – 2,0	3,8 – 4,5	1,15
Масова доля вологи, %	48 – 58	45 – 50	35 – 50
Розмір зерен, мм	0,315 – 1,25	0,4 – 1,25	0,315 – 1,25
Ефективний розмір зерен, мм	0,4 – 0,55	0,41 – 0,54	0,4 – 0,6
Вміст робочої фракції, %	96	97	95
Коефіцієнт однорідності	1,4 – 1,7	1,4 – 1,8	1,8
Об'ємна густина, г/дм ³	780 – 880	740 – 800	670 – 730
Осмотична стабільність, %	94,5	99	92,5

2.4 Математична обробка експериментальних даних

Математичну обробку результатів експериментів проводили за схемою, наведеною у роботах [213, 214].

Загальну абсолютну та випадкову похибки вимірювань розраховували за схемою, наведеною в роботі [215].

Для визначення випадкової похибки визначали середнє арифметичне значення вимірювань та середнє квадратичне відхилення вимірювання.

Обчислення середнього арифметичного вимірювання величини проводили за формулою:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2.12)$$

Середнє квадратичне відхилення від істинного або середнього значення розраховували як:

$$S_n = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n} \quad (2.13)$$

Для кінцевої вибірки випадкова похибка визначалась за формулою:

$$\vartheta(x_i) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2} \quad (2.14)$$

При малому числі спостережень ($n < 20$) використовували поправочні коефіцієнти, отримані на основі розподілу Стюдента. Таким чином, випадкова похибка розраховувалась як:

$$\vartheta(x_i) = \xi \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}, \quad (2.15)$$

де ξ – коефіцієнт Стюдента, який враховує довірчу ймовірність (P) і кількість вимірювань n , табличне значення.

При проведенні розрахунків задавались значенням $P = 0,95$.

Невизначена помилка виникає внаслідок неідеальної точності приладів ($\delta_{\text{пр}}$), інструментів і датчиків ($\delta_{\text{дат}}$), а також при округленні констант і довідкових даних ($\delta_{\text{окр}}$), тому дослідно-інструментальну похибку визначали за формулою:

$$\delta_{\text{ух}} = \sqrt{\delta_{\text{дат}}^2 + \delta_{\text{пр}}^2 + \delta_{\text{окр}}^2} \quad (2.16)$$

Загальна абсолютна похибка експерименту визначалась з урахуванням вимірювань випадкової та інструментальної похибки:

$$\sigma(x) = \sqrt{\theta^2(x_i) + \delta^2(ux)} \quad (2.17)$$

Відносну похибку визначали як:

$$\varepsilon_x = \frac{\sigma(x)}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (2.18)$$

Результати, отримані методом варіаційної статистики при обробці отриманих даних, представлені в додатку А.

Результати математичної обробки експериментальних кривих представлені в додатку Б.

Висновки до розділу 2

В розділі приведені відомості про об'єкти та методи дослідження. Представлені характеристики іонообмінних фільтрів, а також нанофільтраційних та

зворотньоосмотичних мембран, що використовувались в роботі. Описані методи, за якими проводились дослідження. Наведені прилади та обладнання, які використовувались у роботі. Представлені методи математичної обробки результатів експериментів.

РОЗДІЛ 3

ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ІОННОГО ОБМІНУ ПРИ ВИЛУЧЕННІ ІОНІВ ВАЖКИХ ТА КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ ІЗ РОЗВЕДЕНИХ РОЗЧИНІВ

3.1 Ефективність катіоніту КУ-2-8 при вилученні іонів міді з води в присутності іонів жорсткості

Кінець ХХ та початок ХХІ століття ознаменувався як науково-технічними досягненнями, так і значним погіршенням стану навколишнього природного середовища в результаті значного його забруднення. Все більше занепокоєння з кожним роком викликає стан гідросфери. Особливо загострюється проблема захисту гідро-екосистем від забруднення на Україні, де, незважаючи на зниження обсягів промислового виробництва, інтенсивність забруднення природних вод зростає. Сьогодні в поверхневій воді України скидається більше 10 млрд. м³ стічних вод при загальній потужності очисних споруд біля 8 млрд. м³.

Гостро постають проблеми забруднення водних об'єктів важкими металами, включаючи і іони міді. Згідно роботи [216] концентрація іонів міді в природних водоймах Миколаївської області коливається в межах 0,0089 – 0,0108 мг/дм³, що перевищує ГДК для водойм рибогосподарського призначення (0,001 мг/дм³). А при евтрофікації водойм вміст міді у водах Бузького лиману перевищує ГДК в 2 – 5 разів [217]. В окремих притоках Дніпра відмічені концентрації іонів міді від 2,69 до 5 мг/дм³ [218].

Не дивлячись на те, що сполуки, які утворюються при гідролізі іонів важких металів, є малорозчинними, що сприяє створенню хибного уявлення про малий вміст важких металів у природних водоймах, реальна ситуація є значно складнішою. Обумовлено це накопиченням малорозчинних сполук важких металів у донних відкладеннях, концентруванням їх у гідробіонтах [219]. Як наслідок – різке підвищення концентрації важких металів у воді при евтрофікації водойм. Ці коливання концентрацій важких металів у воді можливі до тих пір,

поки вони присутні в донних відкладеннях.

Суттєве підвищення допустимих скидів по іонах важких металів спостерігається в скидах атомних електростанцій [220 – 221].

Проблема в значній мірі ускладнюється відсутністю необхідного обладнання для контролю важких металів у воді. Сучасні високоточні прилади аналізу вмісту важких металів у довкіллі є дорогими. Дорогим є утримання та обслуговування таких приладів. У більшості лабораторій, що займаються моніторингом якості води у природних водоймах, такі прилади відсутні і тому на сьогодні досить важко дати реальну оцінку стану природних водойм, особливо по характеру їх забруднення такими високотоксичними речовинами, як сполуки важких металів.

У зв'язку з цим на перший план висуваються проблеми контролю якості довкілля, оцінки впливу на якість води об'єктів господарської діяльності, розробка простих, надійних методик контролю важких металів у воді, доступних до використання в існуючих лабораторіях системи моніторингу водних об'єктів на Україні.

Одним із найпростіших методів концентрування іонів важких металів у воді є метод дистиляції. Проте, коли йдеться про дуже низькі концентрації іонів металів, коли необхідно випаровувати великі об'єми води, даний метод є громіздким і не практичним. Тривалість пробопідготовки ускладнює процес концентрування. Тому викликає інтерес метод іонного обміну, який широко використовується для вилучення іонів з води, включаючи і іони важких металів [222 – 223]. Проте застосування даного методу ускладнюється тим, що в природних та стічних водах часто присутні конкуруючі іони. Насамперед це стосується іонів жорсткості, які призводять до значного зниження ємності катіонітів по іонах важких металів при їх іонообмінному вилученні із води [2242].

Як відомо, при сорбції катіонів із розведених розчинів на сильнокислотних катіонітах [225] ряд селективності по двохвалентних іонах має вид:



Із приведених даних видно, що іони жорсткості мають селективність бли-

зку або вищу в порівнянні з іонами важких металів. Принаймні селективність іонів кальцію вища за селективність іонів міді. Це негативно впливає на сорбційну ємність катіоніту і дещо підвищує ефективність його регенерації.

Як видно з рис. 3.1, за відносно невисоких концентрацій іонів міді в дистильованій воді обмінна ємність катіоніту по даних іонах зростає з 7 до 300 мг-екв/дм³ при підвищенні концентрації у вихідному розчині з 5 до 200 мг/дм³.

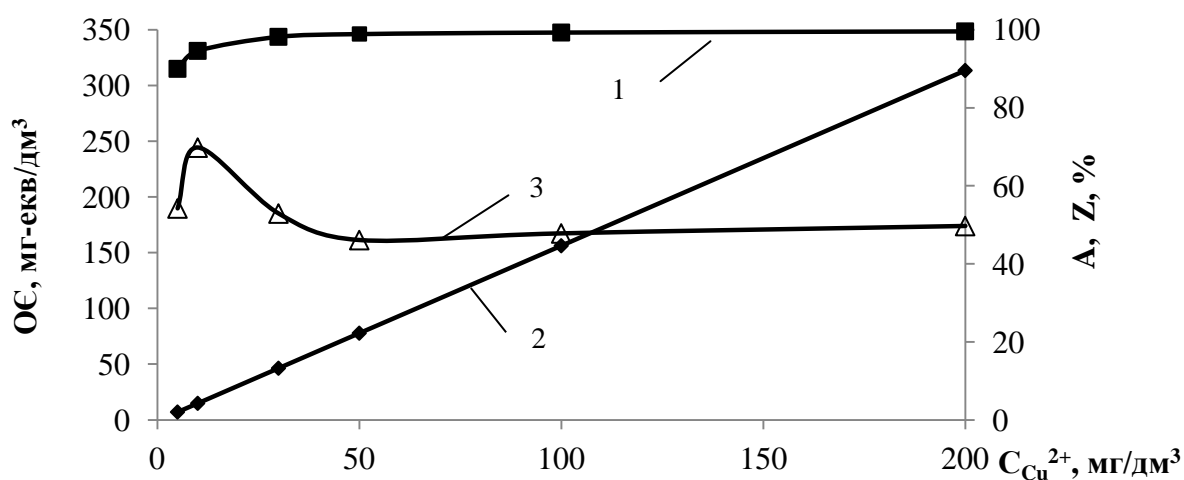


Рис. 3.1 – Залежність ступеню очищення води від міді (А, %) (1), обмінної ємності катіоніту КУ-2-8 в Na⁺-формі по даних іонах ($V_i = 10 \text{ см}^3$) (2), ($V_p = 500 \text{ см}^3$), ступеню десорбції іонів міді 5 %-ю соляною кислотою ($V_{HCl} = 50 \text{ см}^3$) (3) від початкової їх концентрації у воді під час сорбції в статичних умовах

При цьому ступінь вилучення іонів міді вже при концентрації 10 мг/дм³ досягає 90,0 % і далі зростає до 99,6 %. Дані показники значно зменшились при зниженні вихідної концентрації міді до 1 – 15 мг/дм³ (табл. 3.1). Час досягнення динамічної рівноваги в усіх випадках був не меншим 3-х діб. Як видно з таблиці, ємність катіоніту в Na⁺-формі по іонах Cu²⁺ в даному випадку зростала з ~ 1 мг-екв/дм³ до ~20 мг-екв/дм³ при підвищенні початкової концентрації іонів Cu²⁺ з 1 до 15 мг/дм³, а ступінь їх вилучення з води змінювався в межах 55 – 88 %. Залишкова концентрація іонів міді в дистильованій воді складала 0,45 – 4,95 мг/дм³, в водопровідній воді 0,37 – 1,8 мг/дм³. Дещо краще вилучення іонів міді з водопровідної води, ймовірно, обумовлене частковим їх гідролізом у во-

допровідній воді за рахунок більш високої лужності даної води, в порівнянні з дистильованою, та за рахунок вищих значень рН у водопровідній воді.

Таблиця 3.1 – Ефективність сорбції іонів міді на катіоніті КУ-2-8 в Na^+ -формі з дистильованої води (І) та водопровідної (ІІ) води ($\text{Ж} = 5,1 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{pH} = 7,85$) ($V_i = 10 \text{ см}^3$, $V_p = 500 \text{ см}^3$), їх десорбції 5 %-ю соляною кислотою ($V_{\text{HCl}} = 50 \text{ см}^3$) в залежності від початкової концентрації іонів міді

№ пп	C _{Cu²⁺} , мг/дм ³					Ступінь вилучення міді, А, %		ОЄ по Cu ²⁺ , мг/дм ³		Ступінь десорбції, Z, %	
	Вихідна	Після сорбції		Після десорбції							
		І	ІІ	І	ІІ	І	ІІ	І	ІІ	І	ІІ
1	1	0,45	0,37	5,70	4,40	55,0	63,0	27,5	31,5	100,0	68,8
2	2	0,50	0,44	10,00	8,70	75,0	78,0	50,0	78,0	100,0	55,8
3	3	0,69	0,72	21,20	16,80	77,0	76,0	115,5	114,0	91,8	73,7
4	5	1,12	0,90	32,75	29,75	77,6	82,0	194,0	205	58,7	72,2
5	7	1,15	1,05	35,25	30,50	83,6	85,0	292,5	290	60,2	52,8
6	10	2,5	1,25	52,00	34,50	75,0	87,5	375,0	430	69,3	40,2
7	15	4,95	1,80	64,00	59,00	67,0	88,0	502,5	660	63,7	44,7

Конкуруючого впливу іонів жорсткості у даному випадку не було відмічено, так як гранична ємність катіоніту ($\sim 20,0 \text{ мг-екв}$) значно перевищувала сумарну кількість катіонів в $0,5 \text{ дм}^3$ розчину ($\sim 2,6 \text{ мг-екв}$). За даних умов іони жорсткості практично не впливали на ефективність десорбції іонів міді в статичних умовах 5 %-ною соляною кислотою. Ступінь десорбції змінювався в межах 40 – 100 % (табл. 3.1, рис. 3.1).

Із збільшенням об'єму розчину з $0,5 \text{ дм}^3$ до $2,0 \text{ дм}^3$ при концентрації іонів міді в водопровідній воді 1 та 2 мг/дм^3 (рис. 3.2) та об'ємі іоніту 10 см^3 було відмічено підвищення обмінної ємності іоніту та зниження ступеню очищення води від міді. Підвищення ємності катіоніту при $C_{\text{Cu}^{2+}} = 2 \text{ мг/дм}^3$ було більш помітним в порівнянні з розчином з концентрацією 1 мг/дм^3 . Ступінь вилучення міді був вищим для розчину з концентрацією 1 мг/дм^3 і знижувався із збільшенням об'єму розчину з 99,9 % до 62,0 %, то при концентрації міді 2 мг/дм^3 цей показник змінювався в межах 77 – 67 %. Десорбція іонів міді проходила більш ефективно при більшій її вихідній концентрації.

В цілому, в статичних умовах сорбція і десорбція іонів міді на катіоніті

КУ-2-8 за низьких її концентрацій в вихідних розчинах проходила неефективно. В таких умовах використання катіоніту в процесах пробопідготовки при контролі концентрацій іонів міді недоцільне через низьку ефективність сорбції та десорбції іонів міді незалежно від концентрації іонів жорсткості.

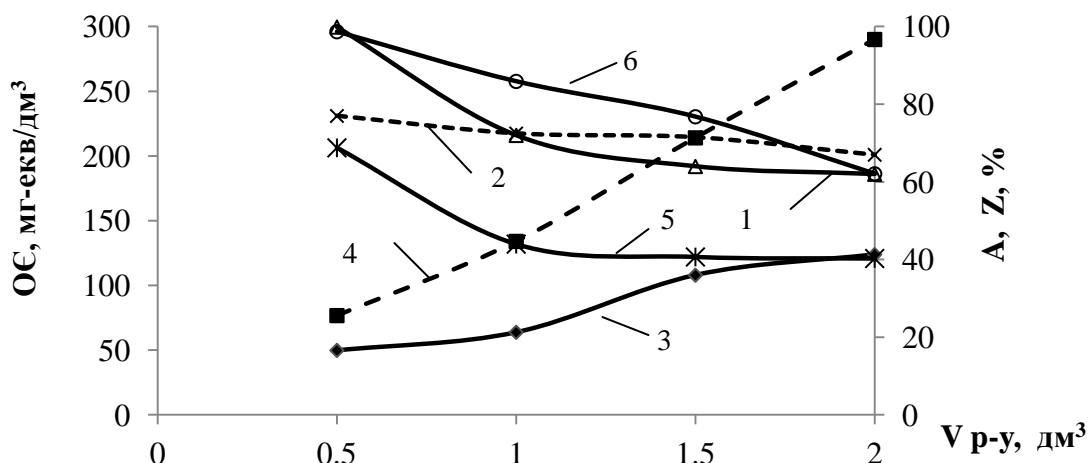


Рис. 3.2 – Залежність ступеню очищення води від міді (A, %) (1; 2), обмінної ємності катіоніту КУ-2-8 в Na^+ -формі ($V_i = 10 \text{ см}^3$) по іонах міді (3; 4) при сорбції та ступеню їх десорбції 5 %-ним розчином соляної кислоти ($V_{\text{HCl}} = 50 \text{ см}^3$) (5; 6) від об'єму вихідного розчину міді в водопровідній воді при концентрації міді 1 (1; 3; 5) та 2 (2; 4; 6) мг/дм³

Більш цікаві результати отримано при проведенні процесу в динамічних умовах.

При фільтруванні розчинів сульфату міді в водопровідній воді ($C_{\text{Cu}^{2+}} = 1; 30 \text{ мг/дм}^3$) через катіоніт в кислій формі (рис. 3.3) ($V_i = 10 \text{ см}^3$) спостерігалось як значне пом'якшення води так і її очищення від іонів міді. При цьому мідь вилучалась повністю за початкової концентрації іонів міді 30 мг/дм^3 в перших 3 дм^3 води, за концентрації 1 мг/дм^3 – в перших 4 дм^3 води, тоді як жорсткість води знижувалась до $0,08 - 0,28 \text{ мг-екв/дм}^3$.

Ступінь очищення від іонів міді в 6 дм^3 води сягав $99,6 - 100,0 \%$ незалежно від початкової концентрації іонів міді (рис. 3.4). При цьому ступінь пом'якшення води сягав $95,0 - 98,3 \%$.

Цікаво відмітити, що навіть після досягнення практично повної ємності іоніту по іонах жорсткості, концентрація іонів міді на виході не перевищувала

7,94 мг/дм³ для розчину з початковою їх концентрацією 30 мг/дм³ і 0,63 мг/дм³ для розчину з початковою концентрацією 1 мг/дм³. Це обумовлено витісненням з іоніту іонів магнію, по яких селективність іоніту нижча, як по іонах міді.

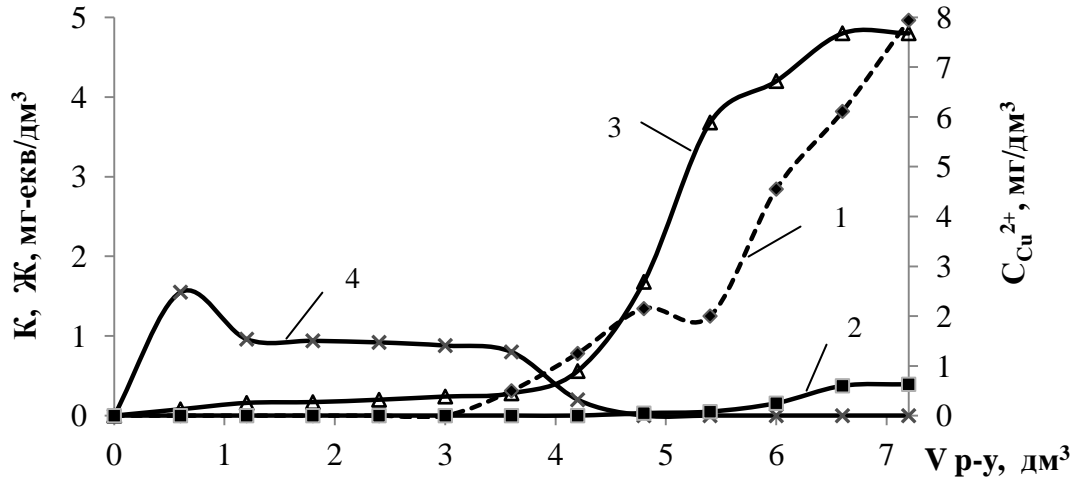


Рис. 3.3 – Залежність залишкової концентрації іонів міді (1; 2), жорсткості (3), кислотності (4) від пропущеного об'єму розчину сульфату міді ($C_{Cu^{2+}} = 30$ мг/дм³ (1; 3; 4); $C_{Cu^{2+}} = 1$ мг/дм³ (2)) в водопровідній воді ($Ж = 4,8$ мг-екв/дм³, $pH = 7,72$) через катіоніт КУ-2-8 ($V_i = 10$ см³) в кислій формі ($ОДЄ_1 = 520,9$ мг-екв/дм³, $ОДЄ_2 = 16,3$ мг-екв/дм³, $ПОДЄ_3 = 2196,0$ мг-екв/дм³)

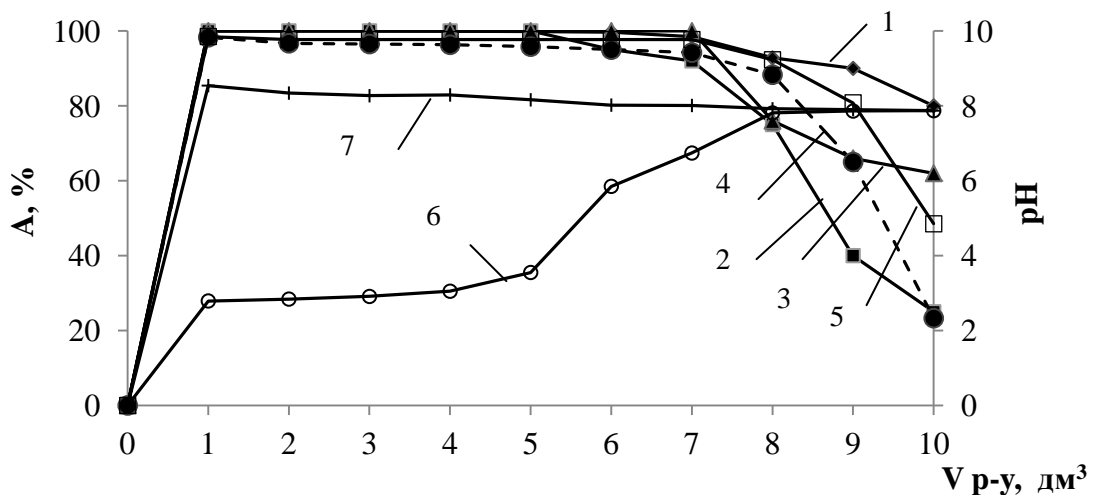


Рис. 3.4 – Залежність ступеню вилучення іонів міді (1; 2; 3), іонів жорсткості (4; 5) та реакції середовища (6; 7) від об'єму пропущеної водопровідної води ($Ж = 5,2$ мг-екв/дм³, $pH = 7,86$) з концентрацією іонів міді 30 (1; 4; 6), 2 (3; 5; 7) та 1 (2) мг/дм³ через катіоніт КУ-2-8 ($V_i = 20$ см³) в H^+ (1; 2; 4; 6) та Na^+ (3; 5; 7) -формі

При використанні катіоніту в Na^+ -формі при концентрації іонів міді 2 мг/дм³ проскок іонів міді виявлено лише після фільтрування 7 дм³ води (рис. 3.5).

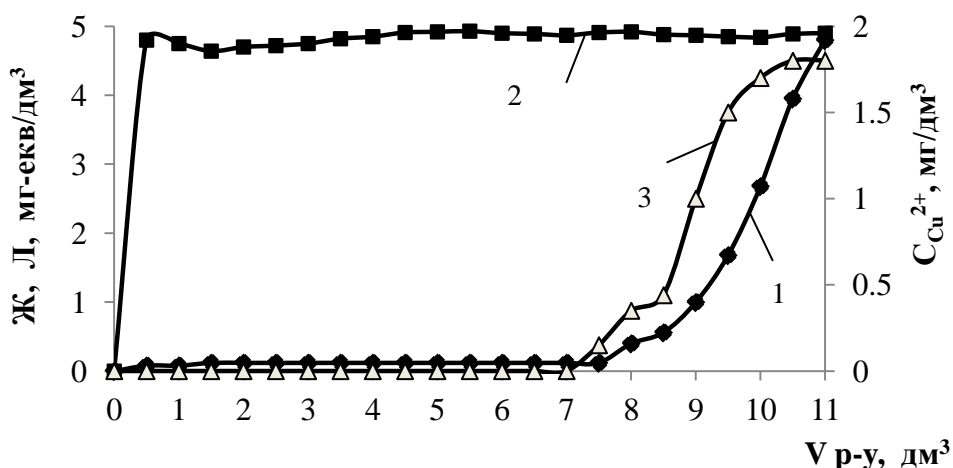


Рис. 3.5 – Залежність залишкової жорсткості (1), лужності (2) водопровідної води ($J = 5,2$ мг-екв/дм³, $L = 4,9$ мг-екв/дм³, $pH = 7,86$), концентрації іонів міді (3) ($C_{Cu^{2+}} = 2$ мг/дм³) від пропущеного об'єму через катіоніт КУ-2-8 ($V_i = 20$ см³) в Na^+ -формі (ПОДС₁ = 2224 мг-екв/дм³, ОЄ₃ = 28,3 мг-екв/дм³)

При подальшому фільтруванні води ступінь вилучення іонів міді знижується до 75,0 та до 62,0 % (рис. 3.4). В цілому ступінь вилучення міді в останніх пробах вищий при її вихідній концентрації 30 мг/дм³, в порівнянні із концентраціями 2 та 1 мг/дм³, і знижується із зниженням концентрації. Це обумовлено тим, що в цілому ємність іоніту по іонах міді зростає із підвищенням їх вмісту у вихідному розчині. В усіх випадках ефективність вилучення іонів міді знижується по мірі переходу іоніту з кислої або Na^+ -форми в Ca^{2+} , Mg^{2+} -форму. Ємність іоніту по іонах міді при вихідній концентрації 30 мг/дм³ в водопровідній воді складає 520 мг-екв/дм³, при концентрації 2 мг/дм³ – 28,3 мг-екв/дм³, при 1 мг/дм³ – 16,3 мг-екв/дм³. Ємність по іонах жорсткості в даному випадку для іоніту в кислій формі складала 2196 мг-екв/дм³, для іоніту в Na^+ -формі – 2224 мг-екв/дм³. Тобто, перехід від кислої до сольової форми іоніту мало впливає на його ємність як по іонах міді, так і по іонах жорсткості.

Цікаво відмітити, що при співвідношенні концентрацій іонів жорсткості до концентрацій іонів міді в г-екв/дм³ 5,1; 82,6; 152,5 при зниженні вмісту міді у водопровідній воді від 30 до 1 мг/дм³, співвідношення ємностей іоніту по іонах жорсткості та міді складає відповідно 4,29; 78,6 та 134,7. Це свідчить про незначну перевагу в міді по селективності у порівнянні з іонами жорсткості, що

обумовлено значним вмістом у воді іонів магнію $0,8 - 1,2$ мг-екв/дм³. Проте у вибраному діапазоні концентрацій іонів міді та іонів жорсткості їх співвідношення в сорбенті в порівнянні з розчином досить близьке. Збільшення відносного вмісту міді в сорбенті, в порівнянні з розчином, сягає $5 - 20$ %.

При проведенні сорбції на катіоніті в кислій формі рН розчину, по мірі його переходу з H^+ в Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} -форму, зростає з 2,79 до 7,87. При використанні іоніту в Na^+ -формі рН в перших пробах піднімається до 8,54 і поступово знижується до 7,87.

Таким чином в динамічних умовах на катіоніті в Na^+ -формі можна повністю вилучити мідь з водопровідної води при співвідношенні об'єму води до об'єму іоніту 700. Проте важливим у даному випадку є і ефективність десорбції іонів міді з іоніту.

Так як при контролі концентрації іонів важких металів в присутності іонів жорсткості доцільно використовувати метод полярографії, де проби готують в розчинах соляної кислоти, то для десорбції міді з іоніту були використані розчини HCl з концентрацією 1,9 та 3,6 г-екв/дм³. Результати приведені на рис. 3.6.

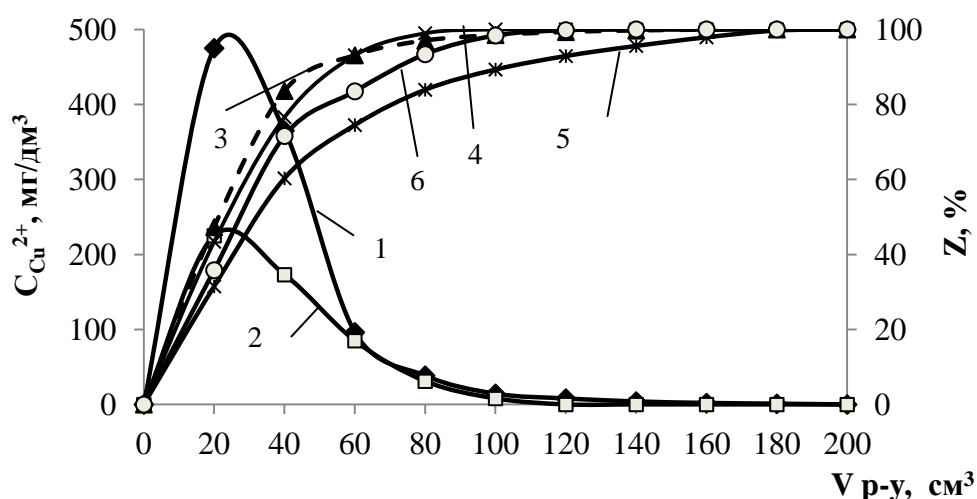


Рис. 3.6 – Залежність вихідної концентрації іонів міді (1; 2), ступеню десорбції іонів міді (3; 4) та іонів жорсткості (5; 6) від витрати розчину соляної кислоти з кислотністю 1,9 (1; 3; 5) та 3,6 (2; 4; 6) г-екв/дм³ при регенерації катіоніту КУ-2-8 в Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} -формі ($V_i = 20$ см³) (маса сорбованої міді 20,10 мг (1; 3; 5) та 10,38 мг (2; 4; 6))

При застосуванні даних розчинів кислоти досягнуто повної десорбції іонів міді та іонів жорсткості. Повної десорбції іонів міді при кислотності розчину 1,9 Н досягнуто після пропускання 160 см^3 розчину через 20 см^3 іоніту. Питома витрата розчину складає $8 \text{ см}^3/\text{см}^3$. В разі 3,6 Н розчину кислоти повної десорбції міді досягнуто при питомій витраті розчину $5 \text{ см}^3/\text{см}^3$ (об'єм розчину – 100 см^3).

Концентрація міді після змішування всіх проб досягла $103,77 \text{ мг/дм}^3$. Якщо врахувати, що в розчині, з якого виділяли мідь, її концентрація була 1 мг/дм^3 , то можна сказати, що в даному випадку досягнуто підвищення її концентрації більше як у 100 разів.

Таким чином, метод іонного обміну може бути перспективним для концентрування іонів міді в процесах пробопідготовки при контролі іонів міді в природних та стічних водах, що містять іони жорсткості [2, 8 – 9].

3.2 Вилучення іонів міді з води при застосуванні слабокислотного катіоніту DOWEX MAC-3

Мідь відноситься до відносно малопоширених елементів. Її вміст в земній корі сягає $4,7 \cdot 10^{-3} \%$ (по масі), що в тисячу разів менше, ніж алюмінію, та в шістсот раз менше, ніж заліза. Проте в поверхневих водах мідь, на ряду з іншими важкими металами, такими як цинк, свинець, залізо, марганець є досить поширеним елементом [226]. Мідь – один із найважливіших мікроелементів, що приймає участь у процесі фотосинтезу та впливає на засвоєння азоту рослинами, головним чином за рахунок діяльності певних ферментів, у склад яких вона входить. Разом з тим, мідь відноситься до високотоксичних речовин, які при перевищенні допустимих концентрацій негативно впливають на живі організми [227].

Основними джерелами надходження міді в природні води є стічні води хімічних, металургійних виробництв, стічні води підприємств добувної промисловості (шахтні води), стічні води атомних та теплових електростанцій,

машинобудівних підприємств (гальванічні виробництва), сільськогосподарські стоки (мідьмісткі добрива) [228].

В поверхневих водоймах вміст іонів міді змінюється в межах від кількох мікрограмів до десятків, рідше до сотень мікрограмів на дм^3 [221, 33]. Часто при скиді навіть відносно чистих стоків [221] у водойми рибогосподарського призначення, концентрація міді перевищує допустимий рівень в 2 – 3 рази. При цьому значною проблемою є не лише очищення стічних вод перед скидом, але й контроль вмісту міді у воді, адже при скиді стічних вод у водойми рибогосподарського значення збільшення вмісту іонів міді повинно бути не більше 1 мкг/дм^3 . У стічних водах при цьому вміст міді повинен бути на рівні 5 – 10 мкг/дм^3 .

Проте навіть самі чутливі прилади такі, як атомно-адсорбційні спектрофотометри, мають межу чутливості на рівні 1 – 100 мкг/дм^3 [216, 217]. Якщо врахувати, що дані прилади є дорогими та високозатратними при експлуатації, то зрозуміло, що лише незначна кількість лабораторій на Україні володіють такими засобами контролю довкілля і ще менше лабораторій використовують такі прилади. Тому на сьогодні актуальним є створення таких методів пробопідготовки при контролі важких металів у воді, які б дозволяли підвищувати їх концентрацію на кілька порядків. В такому випадку в більшості лабораторій контролю якості води на Україні визначення вмісту важких металів у воді з високою точністю буде цілком можливим.

Невирішеною частиною наукової проблеми вилучення іонів міді з води іонним обміном є те, що недостатньо вивчено та висвітлено взаємний вплив іонів жорсткості на сорбційну ємність слабокислотного катіоніту та його регенераційну здатність.

Відомо, що селективність катіонітів за двоохарядними катіонами головним чином залежить від радіусу гідратованого катіону. Тому селективність більшості катіонів за іонами кальцію близька або вища за їх селективність за іонами важких металів, таких як кадмій, мідь, цинк, нікель та інші. Крім того, ефективність іонообмінного вилучення міді з води залежить від характеристик

води та форми, в якій знаходиться метал [226, 227, 33].

Відомо, що при $\text{pH} > 7$ в Cu^{2+} -формі знаходиться до 30 % розчинених іонів, які практично відсутні при $\text{pH} > 8$, а в гідроксо-формі $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ мідь існує при $5 < \text{pH} < 9,7$ із максимальним вмістом ~ 60 % при $\text{pH} \approx 7$ [32]. Це значить, що ефективна сорбція міді на катіоніті буде відбуватися за $\text{pH} \leq 8$. З іншого боку відомо, що в кислому середовищі ($\text{pH} < 2$) слабокислотний катіоніт переходить в асоційовану форму і втрачає іонообмінні властивості [224]. Тому для сорбції міді з дистильованої води використовували катіоніт в Na^+ -формі, а при сорбції з водопровідної води використовували катіоніт в кислій формі. В даному випадку лужність води була близькою до її жорсткості, тому при сорбції катіонів при переході у воду протонів значного підкислення води не відбувалось за рахунок виділення з води вугільної кислоти. Тобто гідрокарбонати, які легко переходили у вугільну кислоту та діоксид вуглецю, що виділявся з води, грали роль буферу реакції середовища. При цьому pH було в межах 2,5 – 7,0. Це в цілому є позитивним моментом, так як у природних водах мідь на 10 – 70 % (інколи на 90 %) знаходиться у вигляді комплексів з органічними комплексоутворюючими речовинами (переважно з гуміновими та фульвіновими кислотами), а при $\text{pH} < 6$ основна маса таких комплексів розпадається з утворенням незакомплексованої міді (Cu^{2+}), що суттєво підвищує ефективність її виділення на іонітах.

Слід відмітити, що сорбція іонів міді в статичних умовах на слабокислотному катіоніті в Na^+ -формі за низьких концентрацій (табл. 3.2) проходить не ефективно як з дистильованої, так і з водопровідної води. Ємність іоніту по іонах міді зростає із підвищенням її концентрації у вихідному розчині, проте залишкові концентрації міді у воді досить значні. Низькою є ефективність десорбції міді із катіоніту розчином 5 %-ї соляної кислоти. В цілому обмінна ємність іоніту зростає з підвищенням концентрації.

При сорбції з дистильованої води на іоніті в Na^+ -формі ємність іоніту досягає 4 – 6 г-екв/дм³ (рис. 3.7).

Таблиця 3.2 – Залежність ефективності сорбції іонів міді на катіоніті DOWEX MAC-3 в Na^+ -формі ($V_i = 10 \text{ см}^3$) з дистильованої (I) та водопровідної (II) води ($Ж = 4,6 \text{ мг-екв/дм}^3$), ($V_p = 500 \text{ см}^3$), їх десорбції 5 %-ю соляною кислотою ($V_p = 40 \text{ см}^3$) від початкової концентрації іонів міді під час сорбції в статичних умовах

№ п/п	$C(\text{Cu}^{2+})$, мг/дм ³					ОЄ по Cu^{2+} , мг/дм ³		Z, %	
	Вихідна	Після сорбції		Після десорбції		I	II	I	II
		I	II	I	II				
1	1	0,45	0,50	5,00	3,60	27,5	25,0	72,7	57,6
2	2	0,72	0,91	10,60	7,85	64,0	54,5	66,3	71,4
3	3	1,05	1,13	14,26	13,2	97,5	93,5	65,9	49,2
4	5	1,30	1,70	26,50	21,75	187,5	165,0	57,3	53,0
5	7	2,50	3,00	33,75	27,50	225,0	200,0	65,9	55,0
6	10	3,20	5,20	53,00	47,50	340,0	240,0	56,5	76,0
7	15	3,30	5,30	69,50	73,50	585,0	480,0	47,52	61,3

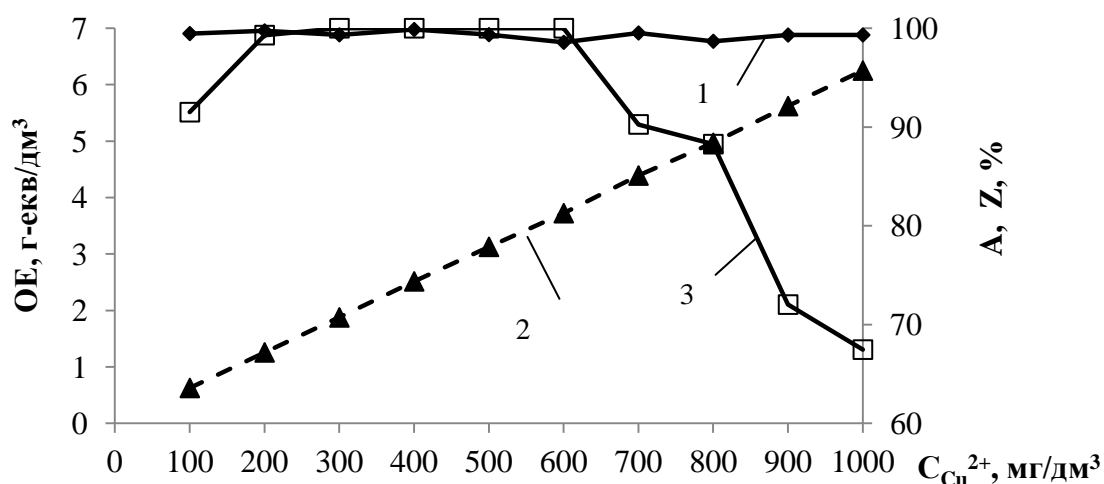


Рис. 3.7 – Залежність ступеню вилучення іонів міді з дистильованої води (1) на катіоніті DOWEX MAC-3 ($V_i = 5 \text{ см}^3$), ($V_p = 1000 \text{ см}^3$), в Na^+ -формі, обмінної ємності іоніту (2) та ступеню десорбції іонів міді 5 %-ю соляною кислотою (3) від початкової концентрації іонів міді під час сорбції в статичних умовах

Ступінь вилучення міді сягає $\sim 99\%$. Високою є ступінь десорбції іонів міді 5 %-ю соляною кислотою. При ємності іоніту по міді $1,256 - 3,723 \text{ г-екв/дм}^3$ ступінь десорбції сягає $99,3 - 100,0\%$. Обмінна ємність іоніту по іонах міді в статичних умовах зростає і при низьких концентраціях (рис. 3.8) із збільшенням об'ємів

розчину та незмінному об'ємі іоніту.

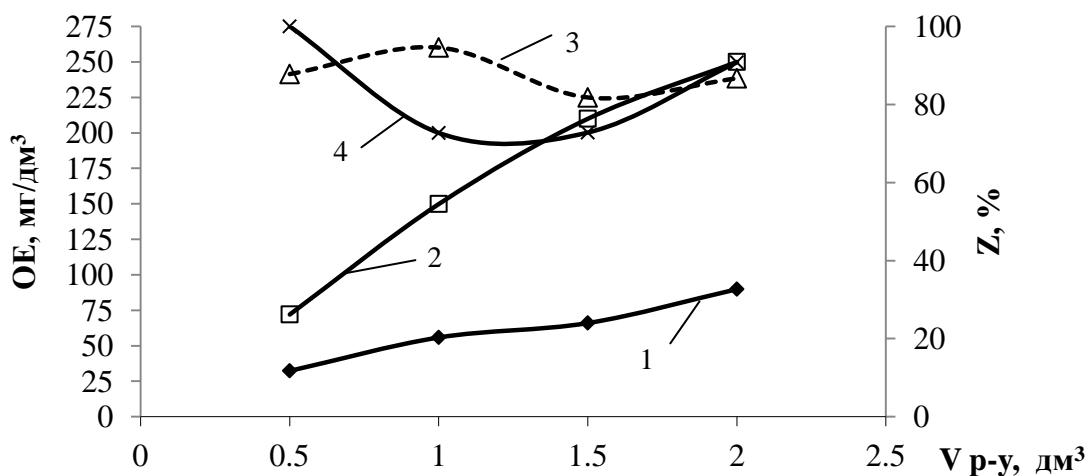


Рис. 3.8 – Залежність обмінної ємності катіоніту DOWEX MAC-3 в Na^+ -формі ($V_i = 10 \text{ см}^3$) по іонах Cu^{2+} (1; 2) при сорбції з розчинів у водопровідній воді ($J = 5,2 \text{ мг-екв/дм}^3$), ступеню їх десорбції з іоніту 5 %-ю соляною кислотою ($V_{\text{HCl}} = 50 \text{ см}^3$) (3; 4) в залежності від об'єму розчину під час сорбції в статичних умовах при вихідній концентрації міді 1 (1; 3) та 2 (2; 4) мг/дм^3

Так, при концентрації міді у водопровідній воді 2 мг/дм^3 із збільшенням об'єму розчину з $0,5 \text{ дм}^3$ до $2,0 \text{ дм}^3$ та об'ємі іоніту 10 см^3 обмінна ємність іоніту зросла з 72 до 250 мг/дм^3 (в 3,47 рази). При концентрації міді 1 мг/дм^3 за даних умов обмінна ємність іоніту по міді зросла з 32 до 90 мг/дм^3 (в 2,8 рази). В обох випадках рівноважні концентрації міді були на рівні $0,35 - 0,76 \text{ мг/дм}^3$. Ступінь десорбції міді 5 %-ю соляною кислотою сягав 72 – 100%.

Із отриманих результатів видно, що використання даного катіоніту в статичних умовах для концентрування іонів міді у воді недоцільне. За низьких концентрацій іонів міді, незалежно від вмісту іонів жорсткості, сорбція іонів міді проходила неефективно. Більше того, за низьких значень величини сорбції міді її десорбція проходила неефективно, всупереч даним про високий ступінь регенерації даного катіоніту кислотними розчинами [224].

Значно кращі результати отримано при використанні для вилучення іонів міді з води катіоніту DOWEX MAC-3 в динамічних умовах. В даному випадку проводили сорбцію на катіоніті в кислій та Na^+ -формі з розчинів міді у водопровідній воді при концентрації $1 - 30 \text{ мг/дм}^3$. Як видно з рис. 3.9, при

вилученні міді на іоніті в кислій формі відбувається суттєве пом'якшення води та значне зниження її лужності.

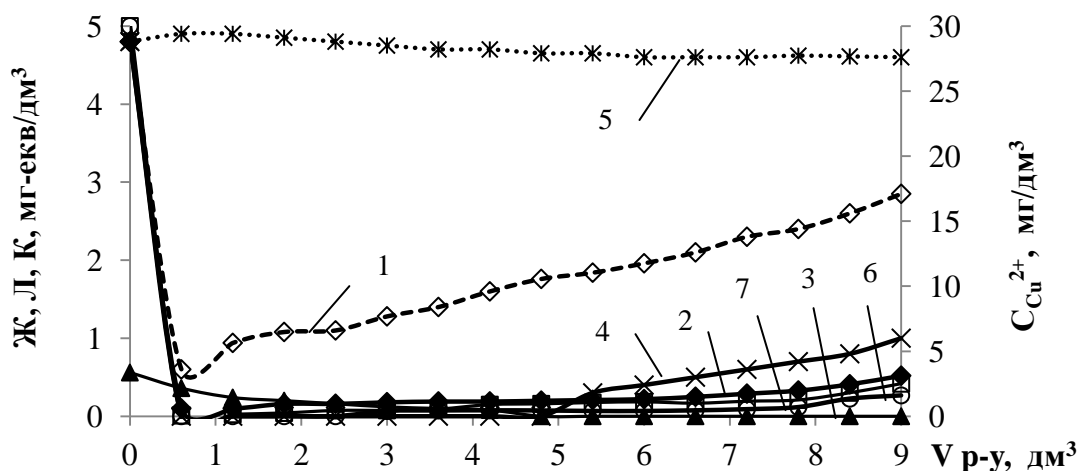


Рис. 3.9 – Залежність жорсткості (1; 2), кислотності (3), лужності (4; 5), концентрації іонів міді (6; 7) від пропущеного об'єму розчину міді у водопровідній воді ($Ж = 4,8$ мг-екв/дм³, $Л = 4,8$ мг-екв/дм³, $C_{Cu} = 30$ мг/дм³, $pH = 7,81$) через катіоніт DOWEX MAC-3 в кислій (1; 3; 4; 6) та Na^+ -формі (2; 5; 7) ($V_i = 10$ см³) ($ОДЄ_1 = 2771$ мг-екв/дм³, $ОДЄ_2 = 4099$ мг-екв/дм³, $ОДЄ_6 = 836$ мг-екв/дм³, $ОДЄ_7 = 824$ мг-екв/дм³)

При цьому, по мірі насичення іоніту іонами жорсткості, залишкова концентрація міді зростає з 0 до $1,6$ мг/дм³ при початковій концентрації 30 мг/дм³. При сорбції на катіоніті в Na^+ -формі значно зростає ємність іоніту по іонам жорсткості – від 2771 г-екв/дм³ для катіоніту в кислій формі, до 4099 г-екв/дм³ для іоніту в сольовій формі. При цьому ємність по іонах міді дещо знижується – від 836 г-екв/дм³ до 824 г-екв/дм³. Лужність води при використанні катіоніту в Na^+ -формі практично не змінюється. Проте pH середовища (рис. 3.10) при використанні іоніту в кислій формі зростає з $2,00 - 3,15$ до $6,35 - 6,36$ по мірі сорбції іонів жорсткості та міді. Для катіоніту в сольовій формі відмічено зростання pH до $9,97 - 10,30$ із поступовим зниженням до $8,05 - 8,45$. Очевидно, що при використанні іоніту в кислій формі сорбція міді та іонів твердості відбувається лише за рахунок переходу гідрокарбонатів у вугільну кислоту, що розпадається на диоксид вуглецю та воду. Саме тому pH середовища не знижується нижче $2,8 - 3,1$. В іншому випадку при підкисленні води та зниженні pH нижче 2 слабокислотний катіоніт втрачає свої іонообмінні властивості за раху-

нок низького ступеню дисоціації карбоксильних груп.

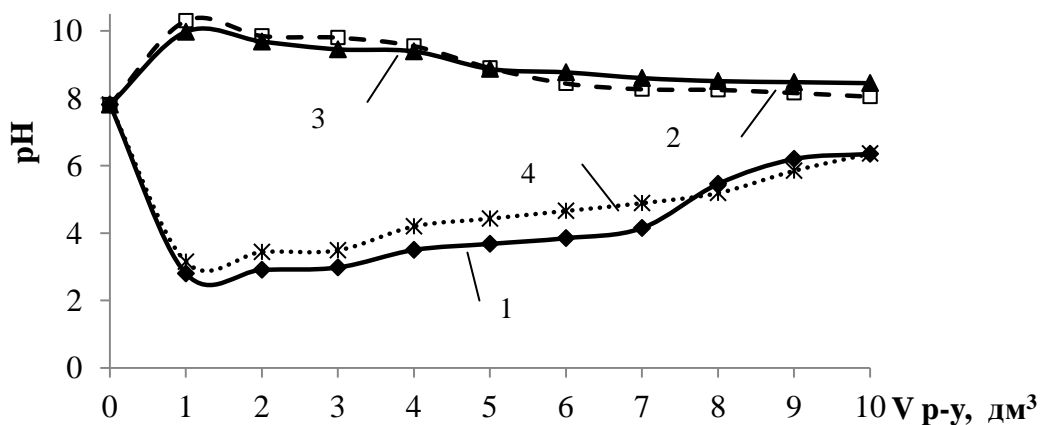


Рис. 3.10 – Зміна pH (1; 2; 3; 4) розчину міді у водопровідній воді ($J = 4,8$ мг-екв/дм³, pH = 7,81) ($C_{Cu} = 30$ (1; 2); 2 (3); 1 (4) мг/дм³) в залежності від пропущеного об'єму через катіоніт DOWEX MAC-3 в кислій (1; 4) та Na⁺ (2; 3) формі ($V_i = 10$ см³)

В цілому, зниження pH середовища сприяє переходу іонів міді у воді в Cu²⁺-форму, що сприяє кращому їх вилученню іонним обміном. З іншої сторони, при низьких значеннях pH знижується здатність слабокислотного катіоніту до іонного обміну, як це було відмічено вище.

Саме тому спостерігається зниження ступеню вилучення іонів жорсткості на катіоніті в кислій формі (рис. 3.11) при високих значеннях ступеню вилучення іонів міді.

Слід відзначити, що при концентраціях іонів міді на рівні 1 – 2 мг/дм³ ємність іоніту по міді в водопровідній воді значно знижується (рис. 3.12).

Проте ступінь вилучення міді залишається високим як на іоніті в кислій, так і в сольовій формі.

Якщо порівняти еквівалентні співвідношення концентрацій іонів жорсткості у воді та співвідношення обмінних ємностей іоніту по даних іонах в процесі їх вилучення в динамічних умовах при фільтруванні 10 дм³ розчинів міді у водопровідній воді через 10 см³ катіоніту (рис. 3.12, табл. 3.3), то можна побачити, що при використанні катіоніту в Na⁺-формі ці співвідношення практично однакові як при концентрації міді 2 мг/дм³, так і при 30 мг/дм³.

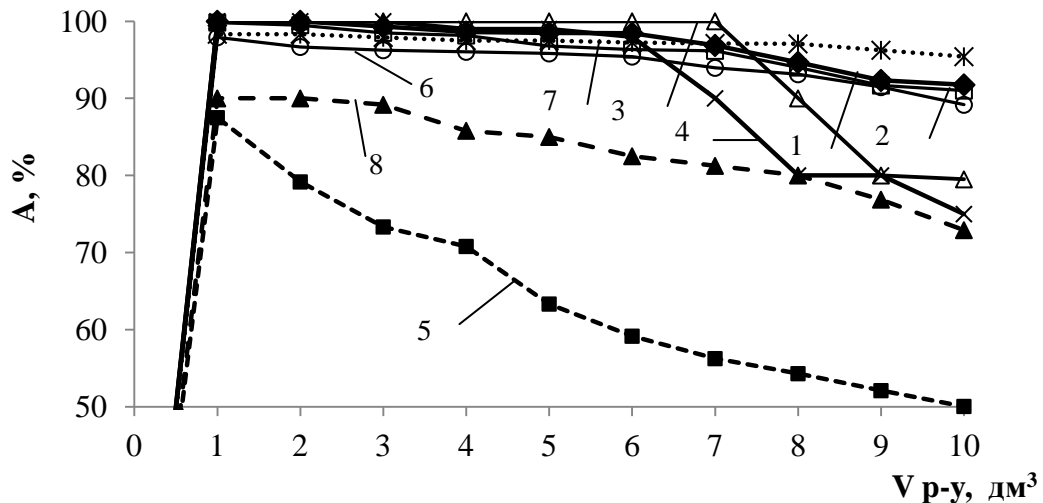


Рис. 3.11 – Залежність ступеню вилучення іонів міді (1; 2; 3; 4) та іонів жорсткості (5; 6; 7; 8) від пропущеного об'єму рочинів міді у водопровідній воді ($J = 4,8$ мг-екв/дм³, $pH = 7,81$) ($C_{Cu} = 30$ (1; 2; 5; 6); 2 (3; 7); 1 (4; 8) мг/дм³) через катіоніт DOWEX MAC-3 в кислій (1; 4; 5; 8) та Na^+ (2; 3; 6; 7) -формі ($V_i = 10$ см³)

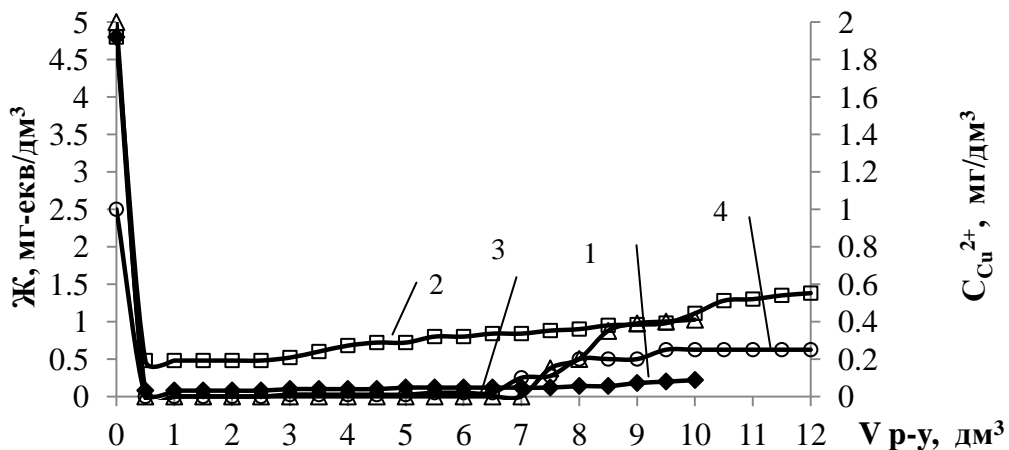


Рис. 3.12 – Вихідні криві сорбції іонів жорсткості (1; 2) та іонів міді (3; 4) на катіоніті DOWEX MAC-3 в кислій (2; 4) та Na^+ (1; 3) -формі ($V_i = 20$ см³) із водопровідної води ($J = 4,8$ мг-екв/дм³, $L = 4,8$ мг-екв/дм³, $pH = 7,81$) при концентрації міді 1 (2; 4) та 2 (1; 3) мг/дм³ ($ОДЄ_1 = 2339$ мг-екв/дм³, $ОДЄ_2 = 2378$ мг-екв/дм³, $ОДЄ_3 = 30$ мг-екв/дм³, $ОДЄ_4 = 17$ мг-екв/дм³)

При використанні іоніту в кислій формі ці співвідношення відрізняються на 9 та 34% в сторону підвищення сорбційної ємності по міді. Ця тенденція посилюється при підвищенні концентрації іонів міді. Очевидно, селективність іоніту по міді в слабкокислому середовищі дещо вища за селективність по іонах жорсткості (точніше по іонах магнію), в порівнянні із нейтральним або слабо-

лужним середовищем.

Таблиця 3.3 – Залежність відношення обмінної ємності (ОЄ) катіоніту DOWEX MAC-3 ($V_i = 10 \text{ см}^3$) по іонах жорсткості та міді від співвідношення концентрацій даних іонів у водопровідній воді ($Ж = 4,8 \text{ мг-екв/дм}^3$, $pH = 7,8$) при сорбції в динамічних умовах ($V_p = 10 \text{ дм}^3$)

№ п/п	[Cu], мг/дм ³	Форма іоніту	Ж/[Cu], мг-екв/мг-екв	ОЄ _Ж /ОЄ _{Cu²⁺} , мг-екв/мг-екв
1	1,0	H ⁺	152,50	139,90
2	2,0	Na ⁺	76,20	77,97
3	30,0	H ⁺	5,08	3,33
4	30,0	Na ⁺	5,08	4,97

В цілому можна сказати, що ступінь вилучення міді в присутності іонів жорсткості на слабокислотному катіоніті DOWEX MAC-3 в динамічних умовах досить високий і зростає із зниженням концентрації міді у воді. Проте по мірі насичення іоніту іонами кальцію та магнію ступінь вилучення міді з води дещо падає (рис. 3.11).

Дуже важливим аспектом при іонообмінному концентруванні іонів крім сорбції є десорбція даних іонів при регенерації катіоніту.

При регенерації іоніту розчинами соляної кислоти (рис. 3.13) було показано, що ефективність десорбції іонів міді зростає при підвищенні кислотності розчину за зростанням питомої витрати реагенту (см^3 розчину на см^3 іоніту). Ступінь десорбції іонів міді сягає 95,6 – 100,0 %. При кислотності розчину 3,6 г-екв/дм³ та при мінімальній кількості сорбованої міді – 10,5 мг на 20 см^3 іоніту повної десорбції іонів міді досягнуто при об'ємі регенераційного розчину 120 см^3 . Концентрація іонів міді в ньому складає 87,5 мг/дм³. При початковій концентрації міді у випадку сорбції 1 мг/дм³ та об'ємі розчину 10000 см^3 концентрація міді зросла у 87 раз при зменшенні об'єму у 83 рази. В цілому, концентрація міді зросла більше як у 7000 разів. Цей ефект можна посилити при випаровуванні та висушуванні регенераційних розчинів, що при їх об'ємах

100 – 200 см³ не складе значної проблеми. Проте необхідно визначити, чи буде ефективно відбуватися концентрування міді на іоніті при її вихідних концентраціях менших за 1 мг/дм³ на 1, 2, 3 і більше порядків. Лише в цьому випадку метод буде мати практичне значення.

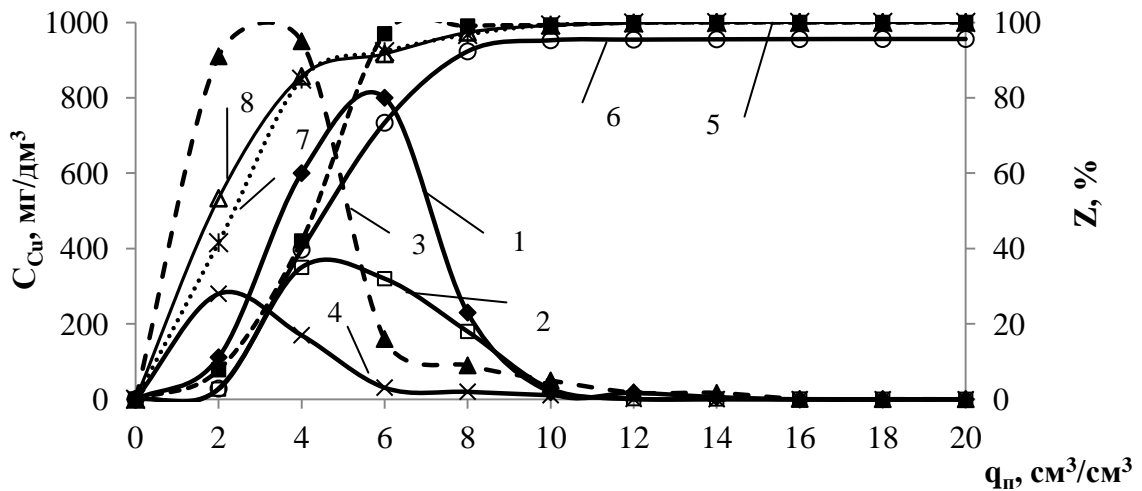


Рис. 3.13 – Залежність вихідної концентрації іонів міді (1; 2; 3; 4), ступеню їх десорбції (5; 6; 7; 8) від пропущеного об'єму розчинів соляної кислоти з концентрацією 1,9 г-екв/дм³ (1; 2; 5; 6) та 3,6 г-екв/дм³ (3; 4; 7; 8) через катіоніт DOWEX MAC-3 в Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺-формі ($V_i = 20$ см³) з кількістю сорбованих іонів міді, мг: 29,4 (1; 5), 19,0 (2; 6), 43,8 (3; 7) та 10,5 (4; 8)

Крім розчинів соляної кислоти для регенерації іоніту використали 10 %-й розчин хлористого натрію (рис. 3.14).

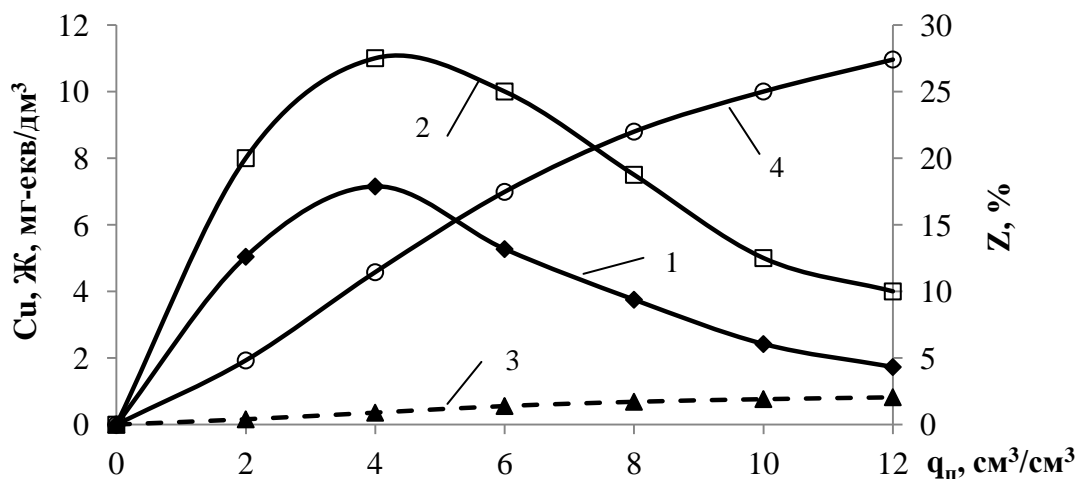


Рис. 3.14 – Залежність вихідної концентрації іонів міді (1), іонів жорсткості (2), ступеню десорбції міді (3) та іонів жорсткості (4) від пропущеного об'єму 10 % розчину NaCl через катіоніт DOWEX MAC-3 ($V_i = 10$ см³) в Cu²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺-формі ($\text{ОД}\text{С}_{\text{Cu}^{2+}} = 2459$ мг-екв/дм³, $\text{ОД}\text{С}_{\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}} = 332$ мг-екв/дм³)

Як і слід було сподіватися [224], ефективність десорбції іонів жорсткості була досить низькою. Ступінь десорбції по іонах жорсткості не перевищувала 28 % при питомій витраті розчину $12 \text{ см}^3/\text{см}^3$, а по іонах міді – 2 %. І це тоді, коли обмінна ємність іоніту по міді сягала 2459 г-екв/дм^3 , а по іонах жорсткості всього 332 г-екв/дм^3 . Очевидно, що карбоксильні групи катіоніту утворюють більш стійкі сполуки з іонами міді, як з іонами кальцію і магнію, і тим більше, як з іонами натрію.

Високу ефективність кислотної регенерації іоніту можна пояснити не селективністю по іонах H^+ , а переходом карбоксильних груп іоніту в кислом середовищі із дисоційованої в асоційовану форму та низькою здатністю до іонного обміну.

Очевидно, що в даному випадку при сорбції іонів міді можна використовувати слабокислотний катіоніт в Na^+ -формі незалежно від гідрокарбонатної лужності води та в H^+ -формі при достатній гідрокарбонатній лужності. Регенерацію іоніту доцільно проводити кислими розчинами [7, 10 – 11].

3.3 Математичний опис процесів сорбції та десорбції іонів жорсткості та міді на катіоніті DOWEX MAC-3 та фільтрі змішаної дії

В даному підрозділі досліджені процеси іонообмінного вилучення іонів міді в присутності іонів жорсткості на катіоніті DOWEX MAC-3 та його регенерація розчинами соляної кислоти.

При вивченні процесів сорбції через іоніт об'ємом 10 см^3 пропускали вихідні розчини із вмістом по іонах міді $1,0$ та $30,0 \text{ мг/дм}^3$ у водопровідній воді із жорсткістю $4,8 \text{ мг-екв/дм}^3$. Для впровадження методу необхідно володіти детальними залежностями між основними параметрами процесу в оптимальних умовах його проведення. На основі методики [229] додатково були розраховані рівняння регресії для визначення залежності ступеню вилучення іонів жорсткості у воді від об'єму пропущеного розчину та початкових значень іонів міді, присутніх у розчині.

В основу розрахунку був покладений повний факторний план (ПФП) типу 2^2 . План-матриця ПФП 2^2 і результати експерименту приведені в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – План-матриця ПФП 2^2 і результати дослідження по вилученню іонів жорсткості в присутності іонів міді на катіоніті DOWEX MAC-3

№ п/п	Матриця планування		Натуральне значення факторів		Значення параметрів оцінки
	x_1	x_2	$C(\text{Cu}^{2+})$, мг/дм ³	V , дм ³	A (Ж), %
1	+1	+1	30,0	10,0	50,05
2	+1	-1	1,0	10,0	72,91
3	-1	-1	30,0	1,0	87,5
4	-1	+1	1,0	1,0	90,0

В результаті відповідних обчислень після перевірки відповідності результатів дослідження, оцінки значущості отриманих коефіцієнтів і перевірки рівняння регресії на адекватність, невідома залежність має наступний вигляд:

$$Y = 75,115 - 6,34 \cdot X_1 - 13,64 \cdot X_2 - 5,09 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (3.1)$$

Після заміни в отриманому рівнянні кодових значень натуральними, $X_1 = \frac{(C_{\text{Cu}^{2+}} - 15,5)}{14,5}$; $X_2 = \frac{(V - 5,5)}{4,5}$; отримали наступне рівняння регресії в натуральному вигляді:

$$Y = 91,91 - 0,008 \cdot C_{\text{Cu}^{2+}} - 1,82 \cdot V - 0,078 C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot V \quad (3.2)$$

Змоделювавши процес з використанням низьких початкових концентрацій по іонах міді, отримаємо залежність, яка представлена на рисунку 3.15 у вигляді площини, на якій лежить рішення приведенного рівняння.

З рис. 3.15 видно, що при низьких початкових концентраціях іонів міді та невеликій кількості пропущеного розчину відбувається досить ефективно вилучення іонів жорсткості на рівні 90 %. Із збільшенням початкових концентрацій по іонах міді та збільшенням об'єму профільтованого розчину ступінь вилучення іонів жорсткості зменшується приблизно до 50%.

Використовуючи дане рівняння регресії, досить легко розрахувати об'єм

пропущеного розчину до зниження ступеню вилучення іонів жорсткості.

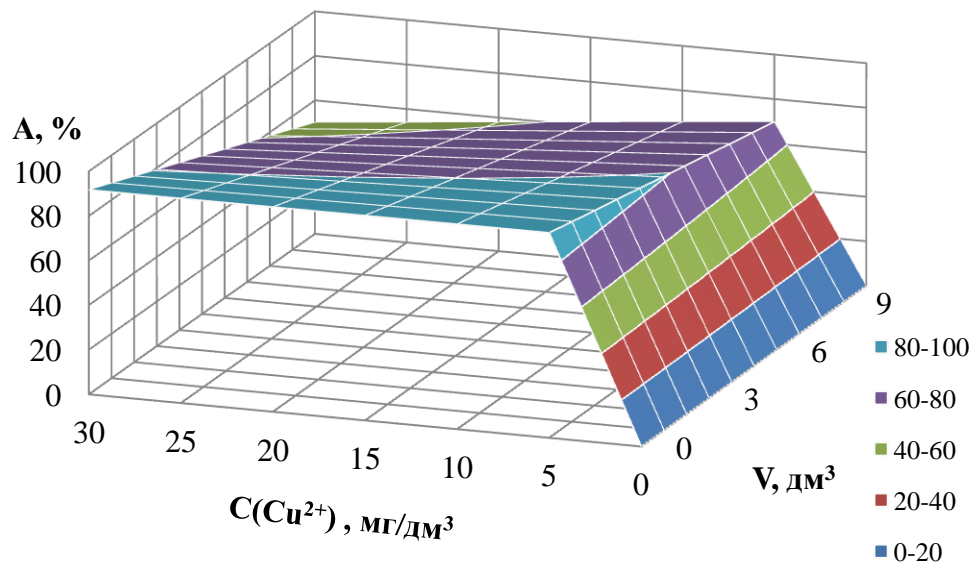


Рисунок 3.15 – Графічне зображення результатів ПФП типу 2^2 залежності ступеню вилучення іонів жорсткості при фільтруванні розчину сульфату міді через катіоніт DOWEX MAC-3 в кислій формі

При дослідженні процесів сорбції іонів міді через іоніт об'ємом 20 см^3 пропускали вихідні розчини із концентрацією по іонах міді $2,0$ та $1,0 \text{ мг/дм}^3$.

План-матриця ПФП 2^2 і результати експерименту приведені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 – План-матриця ПФП 2^2 і результати дослідження по сорбції іонів міді на катіоніті DOWEX MAC-3

№ п/п	Матриця планування		Натуральне значення факторів		Значення параметрів оцінки
	x_1	x_2	$C_{\text{п}}(\text{Cu}^{2+}), \text{мг/дм}^3$	$V, \text{дм}^3$	$C_{\text{к}}(\text{Cu}^{2+}), \text{мг/дм}^3$
1	+1	+1	2,0	10,0	0,41
2	+1	-1	2,0	1,0	0
3	-1	+1	1,0	10,0	0,25
4	-1	-1	1,0	1,0	0

Після перевірки рівняння регресії на адекватність, невідома залежність має наступний вигляд:

$$Y = 0,165 + 0,041 \cdot X_1 + 0,165 \cdot X_2 + 0,04 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (3.3)$$

Після заміни в отриманому рівнянні кодових значень натуральними, $X_1 = \frac{(C_{Cu^{2+}} - 1,5)}{0,5}$; $X_2 = \frac{(V - 5,5)}{4,5}$; отримали наступне рівняння регресії в натуральному вигляді:

$$Y = 0,04 - 0,0177 \cdot C_{Cu^{2+}} + 0,01 \cdot V + 0,0177 \cdot C_{Cu^{2+}} \cdot V \quad (3.4)$$

Отримана залежність представлена на рис. 3.16 у вигляді площини, на якій лежить рішення приведенного рівняння.

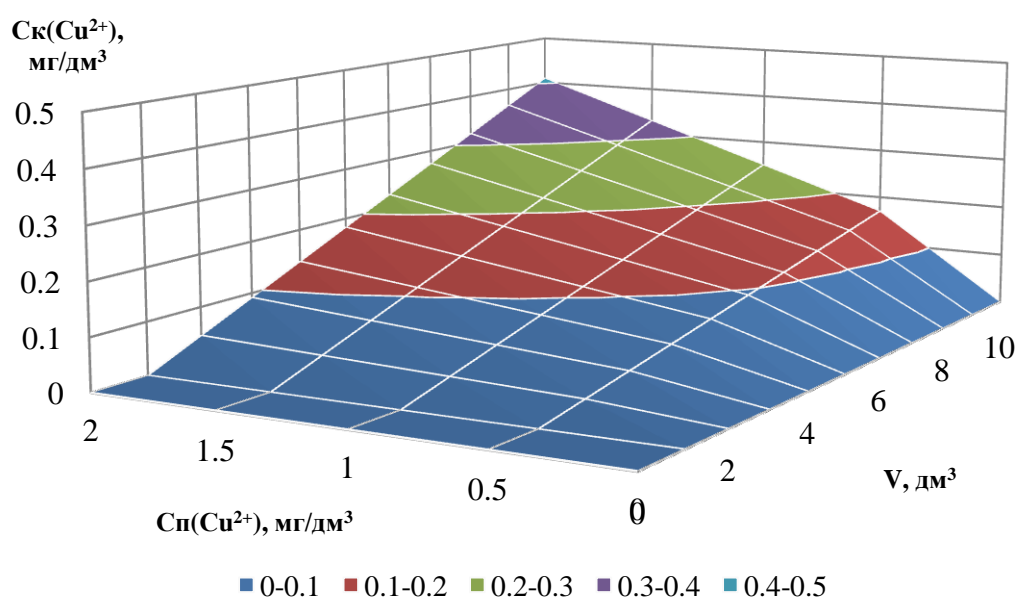


Рисунок 3.16 – Графічне зображення результатів ПФП типу 2^2 при сорбції іонів міді на катіоніті DOWEX MAC-3 в кислій та Na^+ -формі ($V_i = 20 \text{ cm}^3$)

З рис. 3.16 видно, що ефективність вилучення іонів міді залежить від об'єму профільтрованого розчину і незначно залежить від початкових концентрацій іонів міді при невеликій її кількості. Так, при фільтруванні 1 dm^3 розчину можна спостерігати практично повне вилучення іонів міді. Проскок по іонах міді спостерігається лише після фільтрування $7,5 \text{ dm}^3$ розчину.

На основі отриманого рівняння регресії, можна розрахувати об'єм пропущеного розчину до проскоку іонів міді та до зниження ефективності їх вилучення.

Кращих результатів при вивченні процесів десорбції іонів міді з катіоніту

було досягнуто при використанні розчинів соляної кислоти із концентраціями 1,9 та 3,6 г-екв/дм³. План-матриця ПФП 2² і результати експерименту приведені в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6 – План-матриця ПФП 2² і результати дослідження по десорбції іонів міді з катіоніту DOWEX MAC-3

№ п/п	Матриця планування		Натуральне значення факторів		Значення параметрів оцінки
	x ₁	x ₂	C(HCl), г-екв/дм ³	V, см ³	
1	+1	+1	3,6	200	100
2	-1	+1	1,9	200	95,6
3	+1	-1	3,6	20	53,33
4	-1	-1	1,9	20	2,84

В результаті проведення відповідних обчислень і перевірки рівняння регресії на адекватність, невідома залежність має вигляд:

$$Y = 62,94 + 13,72 \cdot X_1 + 34,05 \cdot X_2 - 11,52 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (3.5)$$

Після заміни в отриманому рівнянні кодових значень натуральними, $X_1 = \frac{(C_{HCl} - 2,75)}{0,85}$; $X_2 = \frac{(V - 110)}{90}$; отримали наступне рівняння регресії в натуральному вигляді:

$$Y = -69,62 + 32,71 \cdot C_{HCl} + 0,802 \cdot V - 0,151 \cdot C_{HCl} \cdot V \quad (3.6)$$

Отримана залежність представлена на рис. 3.17 у вигляді площини, на якій лежить рішення приведенного рівняння.

Як видно з рис. 3.17, чим вища концентрація соляної кислоти, тим краще проходить десорбція іонів міді з катіоніту і тим менше розчину необхідно витратити для його регенерації. Відповідно чим нижча концентрація соляної кислоти, тим десорбція міді проходить гірше і тим більше регенераційного розчину необхідно використовувати.

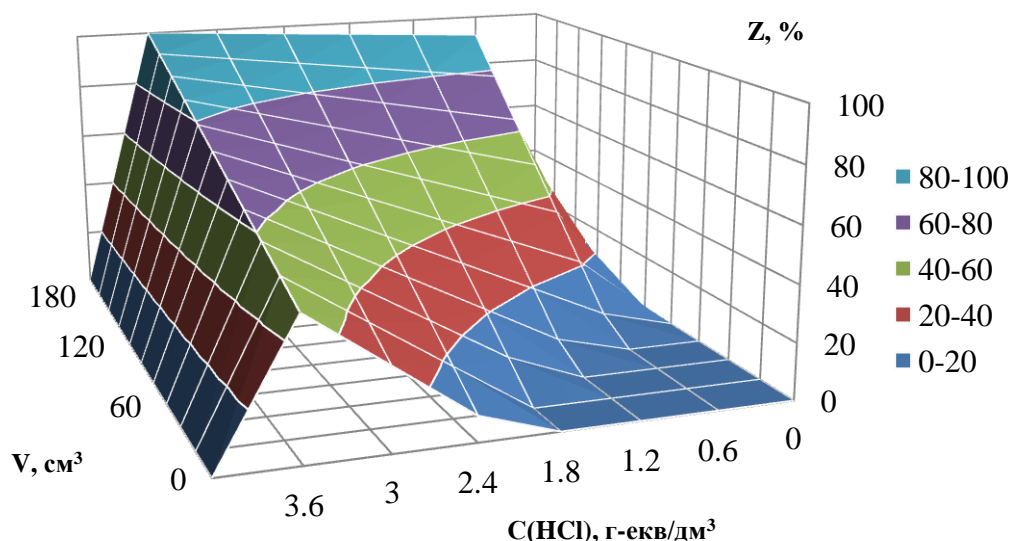


Рисунок 3.17 – Графічне зображення результатів ПФП типу 2^2 регенерації катіоніту DOWEX MAC-3 розчинами соляної кислоти

Із збільшенням концентрації соляної кислоти при об'ємі пропущеного регенераційного розчину 200 см^3 відбувається практично повне вилучення іонів міді з іоніту, а ступінь їх десорбції складає $95,0 - 100 \%$.

Використовуючи дане рівняння регресії, можна легко розрахувати потрібний об'єм регенераційного розчину для повної регенерації іоніту від іонів міді в залежності від початкової їх концентрації.

В даному підрозділі також було розглянуто процеси вилучення іонів міді через фільтр змішаної дії, а саме при використанні суміші катіоніту КУ-2-8 в H^+ -формі та аніоніту АВ-17-8 в OH^- -формі. Процес проводили шляхом пропускання розчинів із концентраціями по іонах міді $1,025$ та $1,800 \text{ мкг/дм}^3$ через фільтр змішаної дії об'ємом $50,0$ та $70,0 \text{ см}^3$ відповідно.

Для впровадження методу додатково були розраховані рівняння регресії для визначення залежності залишкових концентрацій іонів міді у воді від їх початкової концентрації та об'єму пропущеного розчину.

Розрахунки проводились на основі ПФП типу 2^2 . Результати експерименту приведені в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7 – План-матриця ПФП 2² і результати дослідження по сорбції іонів міді через фільтр змішаної дії

№ п/п	Матриця планування		Натуральне значення факторів		Значення параметрів оцінки
	x ₁	x ₂	C _п (Cu ²⁺), мкг/дм ³	V, дм ³	C _к (Cu ²⁺), мкг/дм ³
1	+1	+1	1,800	3,50	1,800
2	+1	-1	1,800	0,50	0,007
3	-1	+1	1,025	3,50	1,025
4	-1	-1	1,025	0,50	0,206

Невідома залежність має наступний вигляд:

$$Y = 0,7595 + 0,144 \cdot X_1 + 0,653 \cdot X_2 + 0,244 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (3.7)$$

Після заміни в отриманому рівнянні кодових значень натуральними, $X_1 = \frac{(C_{Cu^{2+}} - 1,41)}{0,38}$; $X_2 = \frac{(V - 2,0)}{1,5}$; отримали рівняння регресії в натуральному вигляді:

$$Y = 0,547 - 0,466 \cdot C_{Cu^{2+}} - 0,156 \cdot V + 0,418 \cdot C_{Cu^{2+}} \cdot V \quad (3.8)$$

Отримана залежність представлена на рисунку 3.18 у вигляді площини, на якій лежить рішення приведенного рівняння.

З рис. 3.18 видно, що ефективність вилучення іонів міді із розведених розчинів залежить від об'єму пропущеного розчину, об'єму фільтруючого завантаження та незначно залежить від вихідної концентрації іонів міді. Так, при фільтруванні лише 0,5 дм³ розчину та об'ємі завантаження 70 см³ вдалось досягти практично повного вилучення іонів міді. Проте при подальшому фільтруванні розчину іони міді практично не затримуються.

В даному випадку вичерпання ємності іоніту відбулось вже при пропусканні 3,5 дм³ початкового розчину. В результаті отриманого рівняння регресії можна легко розрахувати об'єм пропущеного розчину до вичерпання ємності

фільтру змішаної дії та до зниження ефективності вилучення іонів міді з розведених розчинів.

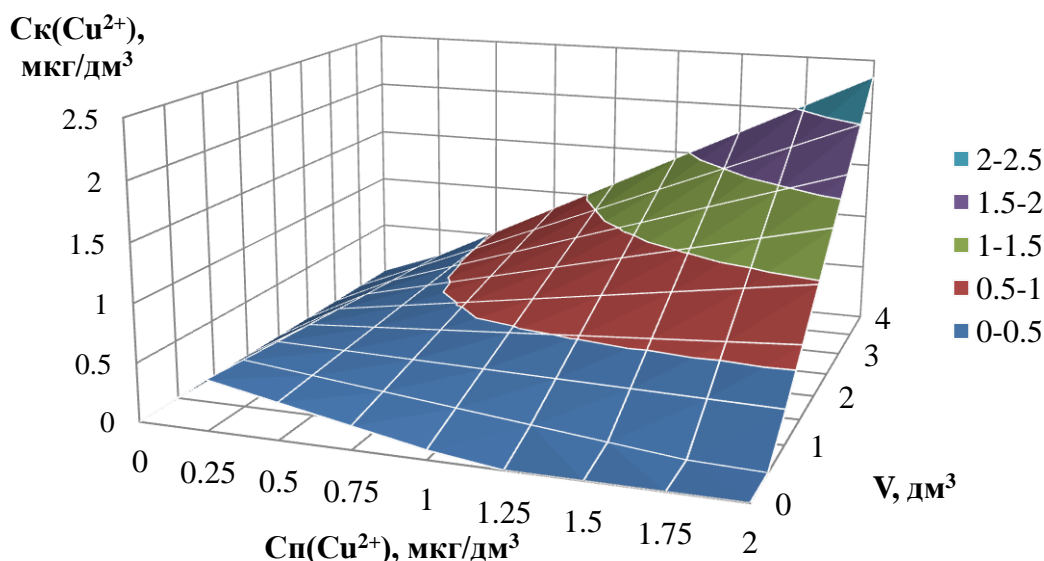


Рисунок 3.18 – Графічне зображення результатів ПФП типу 2^2 при фільтруванні розчинів сульфату міді через фільтр змішаної дії (катіоніт КУ-2-8 в H^+ -формі та аніоніт АВ-17-8 в OH^- -формі)

Аналіз представлених графіків показує, що експериментальні точки, які були використані при розрахунку рівнянь регресії, знаходяться на побудованій площині рішень, що свідчить про адекватність використаних рівнянь.

3.4 Оцінка ефективності катіонітів при вилученні іонів міді з розведених розчинів

Сильно- та слабокислотні катіоніти сорбують іони важких металів в присутності іонів жорсткості. Але ємність катіонітів за іонами важких металів знижується з підвищенням концентрації конкуруючих іонів – кальцію і магнію. Проте, і при незначних концентраціях іонів міді вони сорбуються в присутності іонів жорсткості в пропорційній кількості з останніми [10, 11]. При цьому, за невеликих об'ємів профільтрованих через іоніти розчинів, коли ємність іоніту по сумарній кількості катіонів вичерпана частково, вони можуть сорбуватись з

розчинів практично до вичерпання ємності іоніту. Однак, як показали проведені дослідження (рис. 3.19), на першому етапі сорбції ($V_{\text{фільтрату}} = 0,6 - 1,8 \text{ дм}^3$) на слабокислотному катіоніті DOWEX MAC-3 в H^+ -формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$) відбувається зниження концентрації іонів міді з $0,1 - 0,2 \text{ мг/дм}^3$ до $(1,6 - 9,4) \cdot 10^{-3} \text{ мг/дм}^3$ при одночасному зменшенні жорсткості розчину з $4,8 \text{ мг-екв/дм}^3$ до $0,40 - 0,46 \text{ мг-екв/дм}^3$ (рис. 3.19).

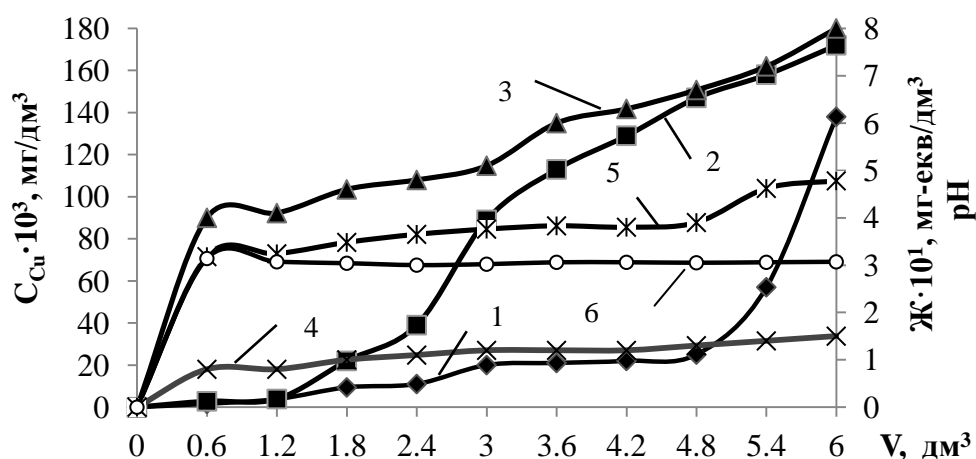


Рис. 3.19 – Залежність концентрації іонів міді (1; 2), жорсткості (3; 4) та рН (5; 6) розчину сульфату міді у водопровідній воді ($C_{\text{Cu}}^{2+}, \text{ мг/дм}^3$: $0,138$ (1; 3; 5); $0,172$ (2; 4; 6), $\text{Ж} = 4,8 \text{ мг-екв/дм}^3$) від об'єму пропущеного розчину через катіоніти DOWEX MAC-3 (1; 3; 5) та КУ-2-8 (2; 4; 6) в H^+ -формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$) ($\text{ОДЄ}_1 = 32 \text{ мг/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_2 = 25,3 \text{ мг/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_3 = 1269,6 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_4 = 1405,5 \text{ мг-екв/дм}^3$)

На сильнокислотному катіоніті КУ-2-8 за тих же умов концентрація міді знизилась до $(2,8 - 22,0) \cdot 10^{-3} \text{ мг/дм}^3$, а жорсткість знизилась до $0,08 - 0,10 \text{ мг-екв/дм}^3$. Обумовлено це селективністю іоніту по даних іонах, вихідною концентрацією іонів, зниженням рН середовища до $3,00 - 3,14$ та конкуруючою сорбцією іонів жорсткості. Даними експериментами доведено, що проскок по іонах міді на катіоніті DOWEX MAC-3, рівний початковій концентрації даних іонів в розчині, наступив при фільтруванні всього $6,0 \text{ дм}^3$ води при заповненні катіонами всього $31,5 \%$ ємності іоніту. На КУ-2-8 іони міді проходили через катіоніт без сорбції при пропусканні також $6,0 \text{ дм}^3$ розчину при заповненні катіонами приблизно 58% ємності катіоніту. Очевидно, що ефективність

вилучення катіонів міді в даному випадку залежить як від кінетичних, так і термодинамічних факторів. Проте, якщо значна частина ємності катіоніту не використана, то ефективність сорбційного вилучення іонів міді, головним чином, залежить від концентрації у воді даних катіонів. Так, при вихідній концентрації міді $0,331 - 1,569 \text{ мкг/дм}^3$ при сорбції на катіоніті DOWEX MAC-3 в H^+ - та Na^+ -формі з водопровідної та дистильованої води обмінна динамічна ємність по міді була всього $2,5 \cdot 10^{-6} - 2,14 \cdot 10^{-3} \text{ мг/дм}^3$ при заповненні ємності іоніту до 15% (рис. 3.20).

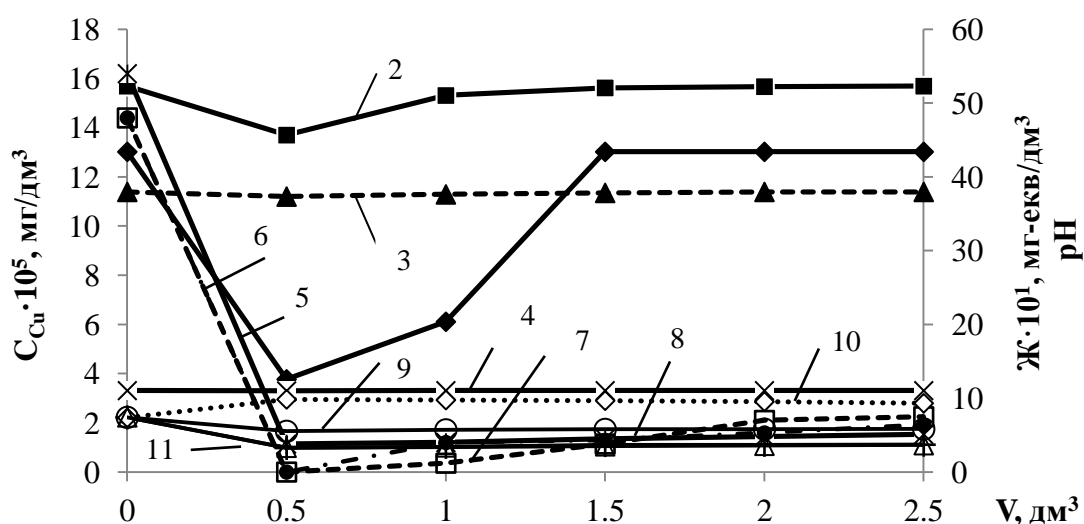


Рис. 3.20 – Залежність вихідних значень концентрації іонів міді (1; 2; 3; 4), жорсткості (5; 6; 7) та pH (8; 9; 10; 11) розчинів сульфату міді у водопровідній (1; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 10; 11) та дистильованій (2; 9) воді від пропущених об'ємів розчинів через катіоніт DOWEX MAC-3 ($V_i = 20 \text{ см}^3$) в H^+ - (1; 2; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 11) та Na^+ -формі (3; 10) ($\text{ОДЄ}_1 = 2,14 \cdot 10^{-3} \text{ мг/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_2 = 6,15 \cdot 10^{-4} \text{ мг/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_3 = 8,25 \cdot 10^{-5} \text{ мг/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_4 = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ мг/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_5 = 619,5 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_6 = 550 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_7 = 551 \text{ мг-екв/дм}^3$)

Найнижчі значення ємності іоніту були при вихідній концентрації $0,3 \text{ мкг/дм}^3$, а також при сорбції на катіоніті в Na^+ -формі. Очевидно, що за концентрації іонів міді у воді приблизно $0,3 \text{ мкг/дм}^3$ сорбція практично не проходить, так як даний вміст відповідає рівноважній концентрації міді в розчині для іонітів з карбоксильними групами. Не сорбується мідь також і на катіоніті в Na^+ -формі через відносно вищу селективність катіоніту по іонам Na^+ , в порівнянні з іонами H^+ , та низьку концентрацію іонів Cu^{2+} у воді. Дифузійний

фактор тут мало впливає на процес обміну, тому що в статичних умовах при часі контакту розчину з іонітом отримано подібні результати [11].

Практично не відбувалась сорбція іонів міді на катіоніті в кислій формі із дистильованої води при концентрації $1,569 \text{ мг/дм}^3$ через зниження ємності катіоніту в кислому середовищі. Хоча в даному випадку через низьку сорбцію іонів міді підкислення розчину майже не спостерігалось (рис. 3.20, крива 9), рН сягало 5,52 – 5,83. Підкислення розчинів міді у водопровідній воді відбувалось за рахунок сорбції іонів жорсткості із води (рис. 3.20, крива 8, 11).

Слід відмітити, що використані концентрації іонів міді $(3,31 - 13,02) \cdot 10^{-5} \text{ мг/дм}^3$, або $(1,04 - 4, 10) \cdot 10^{-9} \text{ г-екв/дм}^3$ на 2 порядки нижчі, ніж концентрація протонів у дистильованій воді. Тому концентраційний фактор в даному випадку сприяє скоріше десорбції іонів міді, як їх сорбції. Очевидно, що незначна сорбція іонів міді при концентрації $13,02 \cdot 10^{-5} \text{ мг/дм}^3$ відбувається лише за рахунок значно вищої селективності іоніту по іонах міді в порівнянні з протонами. При сорбції іонів міді на катіоніті в Na^+ -формі обмін іонів натрію на іони міді не відбувається вже при концентрації міді $15,69 \cdot 10^{-5} \text{ мг/дм}^3$, що обумовлено дещо вищою селективністю іоніту по катіонах натрію в порівнянні з протонами.

Іще нижчою є сорбційна ємність катіоніту КУ-2-8 по іонах міді в порівнянні з DOWEX MAC-3 при сорбції із сильно розведених розчинів (рис. 3.21). Так, при концентрації $(1,302 - 1,569) \cdot 10^{-3} \text{ мг/дм}^3$ іони міді практично не сорбуються на катіоніті в H^+ - та Na^+ -формі як з дистильованої, так і з водопровідної води. При цьому при сорбції іонів міді з дистильованої води на катіоніті в H^+ -формі зниження рН з 7,36 до 5,25 – 5,74 відбувається за рахунок сорбції залишків іонів жорсткості в дистильованій воді.

Як правило, в дистилаті без додаткового доочищення залишкова жорсткість сягає $0,01 - 0,02 \text{ мг-екв/дм}^3$. При пропусканні водопровідної води через іоніт в кислій формі рН знижується до 3,02 – 3,07 за рахунок обміну іонів жорсткості на протони. В разі використання іоніту в Na^+ -формі відбувається обмін іонів натрію на іони жорсткості, що призводить до підвищення рН до 8,77 – 9,21, що відповідає літературним даним [230].

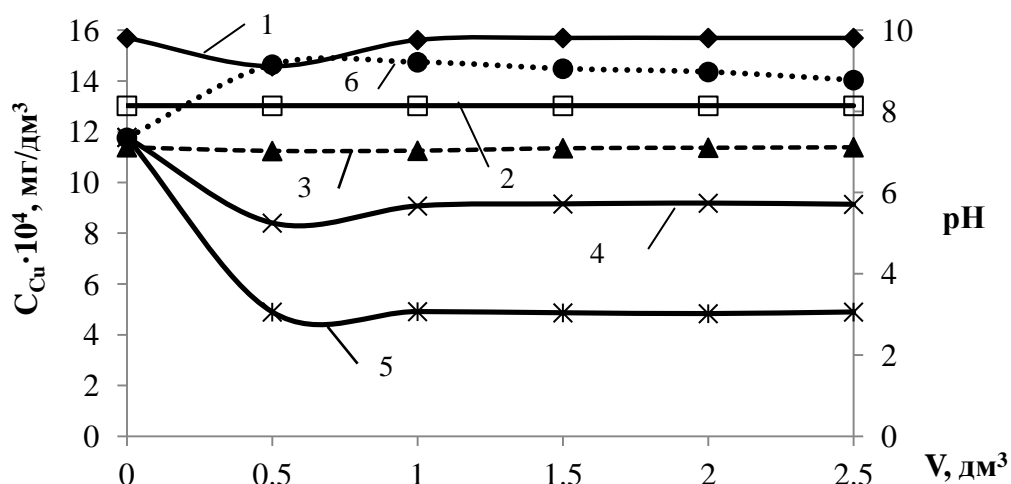


Рис. 3.21 – Зміна концентрацій іонів міді (1; 2; 3) та pH середовища (4; 5; 6) в залежності від пропущеного об'єму розчину сульфату міді в дистильованій воді ($C_{Cu^{2+}} = 1,569 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³) (1; 4) та водопровідній воді ($J = 5,20$ мг-екв/дм³, $C_{Cu^{2+}} = 1,302 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³) (2; 5); $C_{Cu^{2+}} = 1,139 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³ (3; 6)) через катіоніт КУ-2-8 ($V_i = 20$ см³) в H⁺-формі (1; 2; 4; 5) та Na⁺-формі (3; 6)

При десорбції іонів міді з катіонітів КУ-2-8 та DOWEX MAC-3 використовувався розчин 2 М соляної кислоти (рис. 3.22).

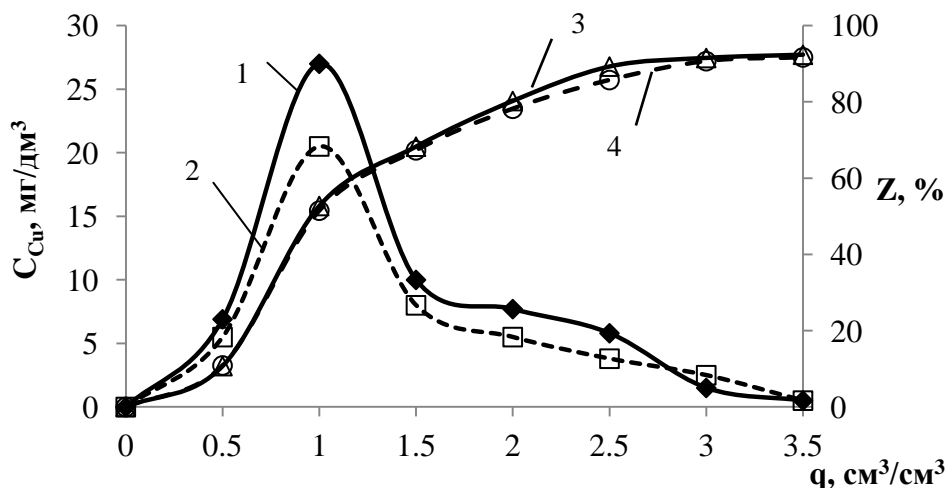


Рис. 3.22 – Залежність вихідної концентрації іонів міді (1; 2) та ступеню їх десорбції (3; 4) із катіонітів DOWEX MAC-3 (1; 3) та КУ-2-8 (2; 4) в Ca²⁺-, Mg²⁺-, Cu²⁺-формі при масі сорбованих іонів міді 0,643 мг (1; 3) та 0,503 мг (2; 4) в 20 см³ іоніту від питомої витрати 2М HCl

В даному випадку концентрація кислоти вибиралася виходячи з того, що саме розчини HCl такої концентрації використовуються при проведенні аналізу на приладі М – ХА1000–5. В цілому, не дивлячись на мізерні кількості

сорбованої міді, її десорбція проходить досить ефективно. При питомій витраті регенераційного розчину $3,5 \text{ см}^3/\text{см}^3$ ступінь десорбції міді з катіоніту DOWEX MAC-3 досягає 92,37 %, з катіоніту КУ-2-8 – 91,68 %.

Таким чином, лімітуючим фактором для застосування іонного обміну при концентруванні іонів міді з розведених розчинів є низька ефективність сорбції. Сорбційна ефективність не залежить ні від форми іоніту, ні від наявності іонів жорсткості, а визначається лише концентрацією іонів міді у розчині.

Виходячи із відомої інформації про високу ефективність фільтрів змішаної дії при глибокій деіонізації, було вивчено процеси вилучення іонів міді з води при використанні суміші катіоніту КУ-2-8 в кислій формі та аніоніту АВ-17-8 в основній формі (рис. 3.23).

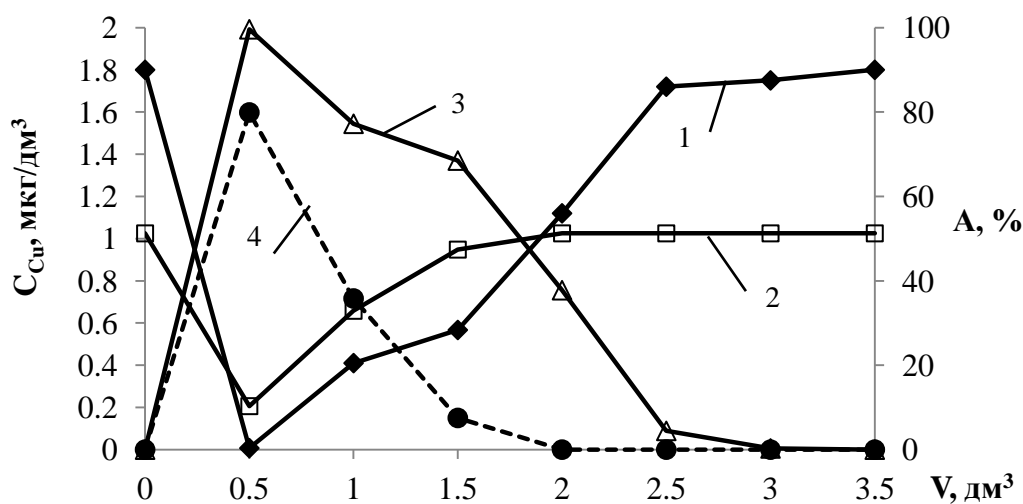


Рис. 3.23 – Залежність концентрації (1; 2) та ступеню вилучення (3; 4) іонів міді із води від пропущеного об'єму розчинів із концентрацією $1,800 \text{ мкг}/\text{дм}^3$ (1; 3) та $1,025 \text{ мкг}/\text{дм}^3$ (2; 4) через фільтри змішаної дії з об'ємом катіоніту КУ-2-8 в H^+ -формі та аніоніту АВ-17-8 в OH^- -формі, см^3 : 30:40 (1; 3); 20:30 (2; 4)

Як видно з рис. 3.23, при концентрації іонів міді на рівні приблизно 1 – 2 $\text{мкг}/\text{дм}^3$ лише в перших пробах відмічається суттєве зниження вмісту іонів міді у воді. Лише в одній пробі концентрація іонів міді знижується до $0,007 \text{ мкг}/\text{дм}^3$ ($7,0 \cdot 10^{-6} \text{ мг}/\text{дм}^3$). При цьому ефективність вилучення іонів міді в значній мірі залежить від об'єму фільтруючого завантаження.

Кращі результати отримано при об'ємі завантаження 70 см^3 , в порівнянні із завантаженням, об'ємом 50 см^3 . Проте, і в першому випадку спостерігається різке зниження ступеню вилучення іонів міді із збільшенням об'єму фільтрату. Так, при фільтруванні $0,5 \text{ дм}^3$ розчину ступінь вилучення іонів міді сягає $99,61 \%$, при $1,0 \text{ дм}^3$ – $77,22 \%$, при $2,0 \text{ дм}^3$ – $37,78 \%$, а при $3,0 \text{ дм}^3$ всього $0,28 \%$. Пояснити таке різке зниження ємності іонітів лише мікродомішками іонів жорсткості та карбонатів у дистильованій воді неможливо, тому що реальна ємність іонітів значно вища від кількості іонів у воді. Крім того, подібні результати отримано і при використанні розчину іонів міді в бідистильованій воді (табл. 3.8).

Таблиця 3.8 – Залежність концентрації іонів міді після фільтрування розчину сульфату міді ($[\text{Cu}^{2+}] = 0,1444 \text{ мг/дм}^3$) в бідистильованій воді, об'ємом 1 дм^3 , від об'єму завантаження фільтра змішаної дії

$V_{\text{КУ-2-8}}, \text{ см}^3$ Н ⁺ -форма	$V_{\text{АВ-17-8}}, \text{ см}^3$ ОН-форма	$C_{\text{Cu}^{2+}}, \text{ мг/дм}^3$
20	20	$1,6 \cdot 10^{-3}$
30	40	$2,1 \cdot 10^{-4}$
40	60	$5,3 \cdot 10^{-5}$

В даному випадку залишкова концентрація міді в розчині залежить лише від об'єму іонообмінного матеріалу і максимально знижується до $5,3 \cdot 10^{-5} \text{ мг/дм}^3$.

Будь-який метод очищення води характеризується певним діапазоном концентрацій поллютантів, коли застосування даного методу є найбільш ефективним. Для іонного обміну це концентрації іонів приблизно $1 - 200 \text{ мг/дм}^3$.

Проте за певних умов при певній модифікації методу ці межі концентрацій можуть бути суттєво розширеними. Так, при використанні слабокислотних катіонітів можна досягти високої ефективності пом'якшення солоних вод із концентрацією хлористого натрію більшою за 100 г/дм^3 [231].

При використанні фільтрів змішаної дії можна досягти глибокої деіонізації води при вихідних концентраціях іонів нижче $0,1 \text{ мг/дм}^3$. Проте процеси іонообмінного вилучення іонів важких металів з розчинів із

концентраціями на рівні 0,1 – 10 мкг/дм³ практично не вивчені.

При використанні сильно- та слабокислотних катіонітів в об'ємах, коли ємність значно перевищує кількість молів іонів в пропущених розчинах, ефективність сорбції іонів визначається лише концентрацією іонів міді у воді. При цьому на процеси сорбції мало впливає концентрація іонів жорсткості, рН середовища, час контакту води з іонітом. До певної міри ефективність сорбції залежить від форми іоніту – знижується при переході від H⁺- до Na⁺-форми. Це пов'язано із вищою селективністю іоніту по іонах натрію в порівнянні з протонами. В будь-якому випадку при концентраціях іонів міді нижче 0,1 мкг/дм³ їх сорбція не відбувається на слабокислотних катіонітах і при концентраціях на рівні 1 мкг/дм³ на сильнокислотному катіоніті КУ-2-8. При цьому десорбція іонів міді із катіонітів при використанні 2 М розчину соляної кислоти проходить досить ефективно.

При використанні фільтрів змішаної дії концентрацію іонів міді в розчині вдається знизити до 0,053 мкг/дм³.

Очевидно, що задовільні результати по концентруванню сильно розведених розчинів іонів міді можна отримати при концентрації іонів міді до 1 мкг/дм³. При цьому концентрація іонів міді в регенераційних розчинах зростає до 1 – 20 мг/дм³, тобто на 3 – 4 порядки. В разі використання фільтрів змішаної дії мідь можна вилучити з розчинів концентрацією до 0,1 мкг/дм³ при підвищенні концентрації в регенераційному розчині в порівнянні з вихідною на 4 – 5 порядків.

В основному у випадку вилучення іонів міді з води головним фактором є селективність іоніту, яка залежить від заряду іонів та радіусу гідратної оболонки [1, 3].

3.5 Вилучення іонів свинцю із сильно розведених розчинів іонообмінним методом

При вилученні іонів металів із розчинів з концентраціями, що сягають

десятків мг/дм³, за селективністю вони відрізняються мало. В сильно розведених розчинах картина різко змінюється. Так, за звичайних умов селективність катіонітів по іонах міді дещо вища за селективність по іонах жорсткості і до певної міри нижча за селективність по іонах свинцю. В разі сильно розведених розчинів при концентраціях нижчих $1 \cdot 10^{-4}$ мг/дм³ іони міді практично не сорбуються.

За таких же умов ступінь вилучення іонів свинцю сягає 99,9 – 100 % і практично не знижується при збільшенні об'єму фільтрату (табл. 3.9).

Таблиця 3.9 – Залежність залишкової концентрації та ступеню вилучення (А) іонів свинцю та рН середовища від пропущеного об'єму розчину нітрату свинцю в дистильованій воді через катіоніт DOWEX MAC-3 ($V_i = 20$ см³) в Na⁺-формі

$V_{пр.р}, \text{дм}^3$	$[\text{Pb}^{2+}] \cdot 10^3, \text{мкг/дм}^3$				рН				А, %			
1	2	3*	4	5	6	7*	8	9	10	11*	12	13
0	$214,5 \cdot 10^3$	$111 \cdot 10^3$	340	26	2,2	2,0	2,1	2,0	–	–	–	–
0,5	9,0	0	0	0	9,3	7,7	9,6	8,5	99,9	100	100	100
1,0	8,0	0	0	0	9,2	8,4	9,2	9,5	99,9	100	100	100
1,5	12,0	0	0	0	9,3	8,4	8,7	9,3	99,9	100	100	100
2,0	7,0	0	27	1,1	9,3	7,2	9,2	9,1	99,9	100	96,5	94,2
2,5	6,5	$1,7 \cdot 10^2$	12	1,2	9,2	7,4	8,9	9,1	99,9	99,8	94,7	95,4
3,0	6,2	$2,7 \cdot 10^3$	18	1,5	9,1	7,1	9,3	9,3	99,9	97,5	95,6	95,8
3,5	6,0	$3,3 \cdot 10^3$	15	1,3	9,3	6,9	8,9	9,3	99,9	98,3	92,9	95,3
4,0	6,0	$1,9 \cdot 10^3$	24	1,5	9,2	7,4	8,8	8,9	99,9	97,0	93,3	95,0
4,5	6,0	$2,7 \cdot 10^2$	23	1,8	9,2	7,1	–	9,2	99,9	98,3	–	93,1
5,0	6,0	–	–	1,8	9,2	–	–	8,8	99,9	–	–	93,1
$m_{с.і}, \text{мг}$	1,072	0,497	$13 \cdot 10^{-4}$	$12 \cdot 10^{-5}$	–	–	–	–	–	–	–	–
ОДЄ, мг/дм ³	53,6	49,7	$65 \cdot 10^{-3}$	$62 \cdot 10^{-4}$	–	–	–	–	–	–	–	–

Примітка: * – об'єм іоніту (V_i) 10 см³

Так, при концентрації іонів свинцю $214,5$ мкг/дм³ та відборі $5,0$ дм³ фільтрату ($V_i = 20$ см³) проскок іонів свинцю спостерігається на рівні $6 - 12$ мкг/дм³ і знаходиться в межах похибки аналізу [212]. При вихідній концентрації іонів свинцю $0,026$ мкг/дм³ ($2,6 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³) проскок свинцю сягає $0,0011 - 0,0018$ мкг/дм³ і також знаходиться в межах похибки аналізу.

Ще кращі результати отримані при використанні катіоніту КУ-2-8 в Na⁺-формі (рис. 3.24). В даному випадку при вихідній концентрації 111 мкг/дм³ вміст іонів свинцю в першій пробі фільтрату сягає $0,756$ мкг/дм³ (ступінь вилучення $99,30$ %) і далі знижується до $(5 - 6) \cdot 10^{-3}$ мкг/дм³ при збільшенні

об'єму фільтрату до 4,0 – 4,5 дм³ при об'ємі іоніту всього 10 см³. Ступінь вилучення при цьому зростає до 99,99 %.

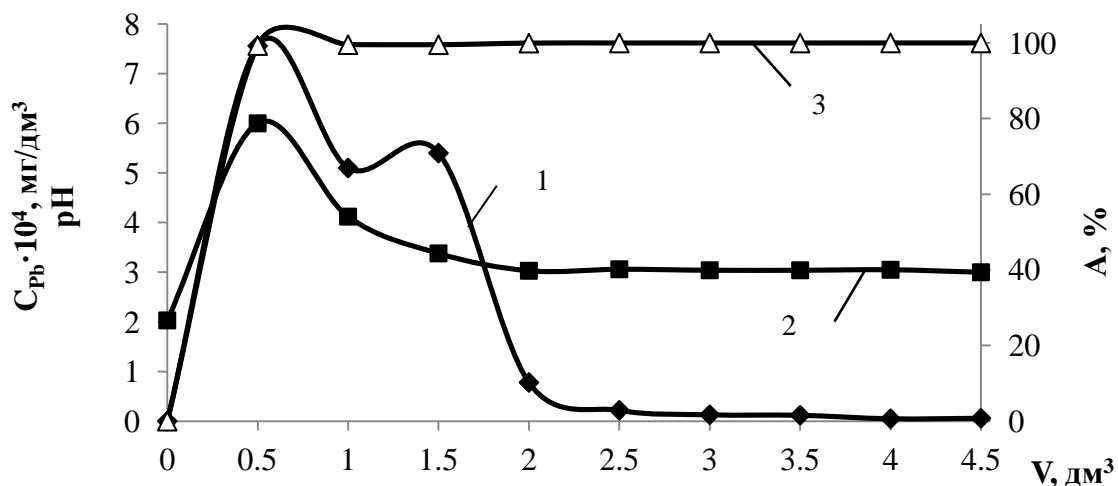


Рис. 3.24 – Залежність концентрації іонів свинцю (1), рН середовища (2) та ступеню вилучення іонів свинцю (3) від пропущеного об'єму розчину нітрату свинцю ($C_{Pb}^{2+} = 0,111$ мг/дм³) в дистильованій воді через катіоніт КУ-2-8 в Na⁺-формі ($V_i = 10$ см³) (ОДС = 50 мг/дм³)

Дещо більший проскок іонів свинцю в перших пробах обумовлений тим, що катіоніт знаходиться переважно в Na⁺-формі. Стандартний розчин свинцю містить надлишок кислоти. Це є причиною зниження рН модельного розчину до 2,03 – 2,05 при концентрації іонів свинцю приблизно 0,1 мг/дм³. Тому при фільтруванні даного розчину катіоніт частково переходить із Na⁺-форми в H⁺-форму. Саме завдяки цьому по мірі збільшення кількості іоніту в H⁺-формі, зростає сорбційна здатність катіоніту по іонах свинцю. В будь-якому випадку ступінь вилучення свинцю сягає 99,3 – 99,9 %, що дозволяє практично повністю уловлювати свинець із розведеного розчину.

Цікаво відмітити, що іони свинцю ефективно сорбуються на слабокислотному катіоніті DOWEX MAC-3 в кислій формі як із водопровідної, так із дистильованої води (рис. 3.25). Початкові концентрації іонів свинцю були на рівні 1,1 та 2,5 мкг/дм³. Жорсткість водопровідної води була на рівні 4,32 мг-екв/дм³. При цьому концентрація свинцю у водопровідній воді знижувалась до $4 \cdot 10^{-6}$ – $2,3 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³. У дистильованій воді концентрація свинцю знижувалась до $2 \cdot 10^{-6}$ –

$1,8 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³.

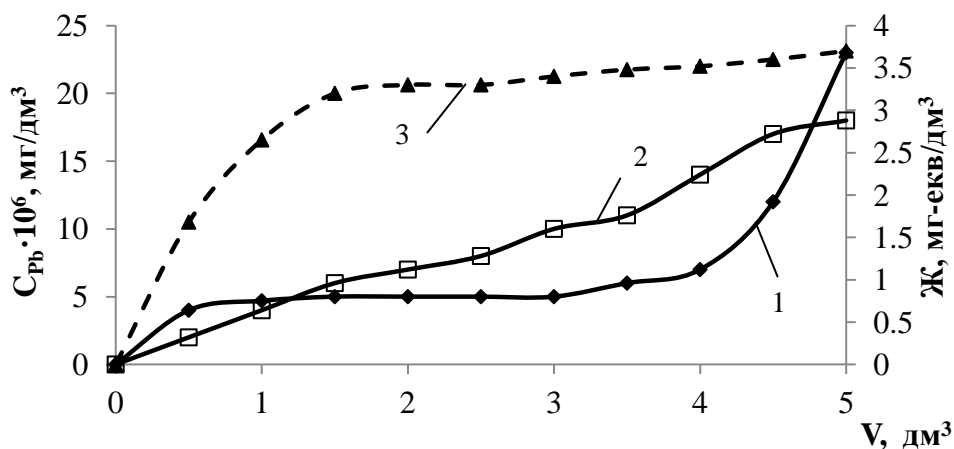


Рис. 3.25 – Залежність концентрації іонів свинцю (1; 2) та жорсткості (3) розчинів нітрату свинцю у водопровідній ($C_{Pb}^{2+} = 0,0011$ мг/дм³ (1); Ж = 4,32 мг-екв/дм³ (3)) та дистильованій ($C_{Pb}^{2+} = 0,0025$ мг/дм³ (2)) воді від пропущених об'ємів розчинів через катіоніт DOWEX MAC-3 ($V_i = 20$ см³) в Н⁺-формі (1; 2; 3) (ОДЄ₁ = 0,273 мг/дм³; ОДЄ₂ = 0,623 мг/дм³; ОДЄ₃ = 284,3 мг-екв/дм³)

Очевидно, що зв'язування свинцю в даному випадку в основному обумовлено утворенням комплексних сполук, стійких у слабокислому середовищі. Адже відомо, що при сорбції катіонів на слабокислотному катіоніті в Н⁺-формі відбувається підкислення розчину, що призводить до переходу карбоксильних груп катіоніту в асоційовану форму, що зумовлює різке зниження іонообмінних властивостей сорбенту. З іншого боку, у водопровідній воді є достатня кількість гідрокарбонат-аніонів, які відіграють роль буферу, що перешкоджає значному підкисленню розчину за рахунок витіснення диоксида вуглецю при розкладі вугільної кислоти. Хоча, якщо судити по сорбції іонів жорсткості, яка є незначною, то можна сказати, що і в дистильованій і водопровідній воді значна частина функціональних груп катіоніту знаходиться в асоційованій формі. Але концентрація іонів свинцю в надрозведених розчинах настільки низька (1,1 – 2,5 мкг/дм³), що дисоційованих карбоксильних груп катіоніту цілком достатньо для сорбції іонів свинцю за рахунок іонного обміну (рис. 3.26). При цьому ефективність вилучення свинцю із води практично така ж, як на катіоніті в Na⁺-формі (табл. 3.9).

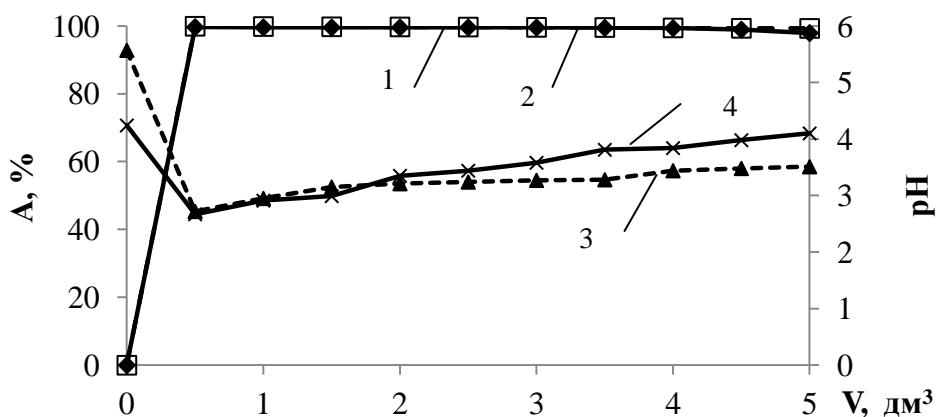


Рис. 3.26 – Залежність ступеню вилучення іонів свинцю (1; 2) та рН середовища (3; 4) від пропущеного об'єму розчинів нітрату свинцю у водопровідній ($J = 4,32$ мг-екв/дм³) ($C_{Pb^{2+}} = 0,0011$ мг/дм³ (1; 3)) та дистильованій воді ($C_{Pb^{2+}} = 0,0025$ мг/дм³ (2; 4)) через катіоніт DOWEX MAC-3 ($V_i = 20$ см³) в Н⁺-формі (1; 2; 3; 4)

Ступінь вилучення свинцю перевищує 99 % як у водопровідній, так і дистильованій воді. Слід відмітити, що рН середовища у водопровідній воді навіть нижчий, як у дистильованій воді. Очевидно, це обумовлено сорбцією іонів жорсткості при обміні на протони, що переходять в розчин.

При вивченні десорбції іонів свинцю із слабокислотного катіоніту виявлено цікаву особливість (рис. 3.27, 3.28).

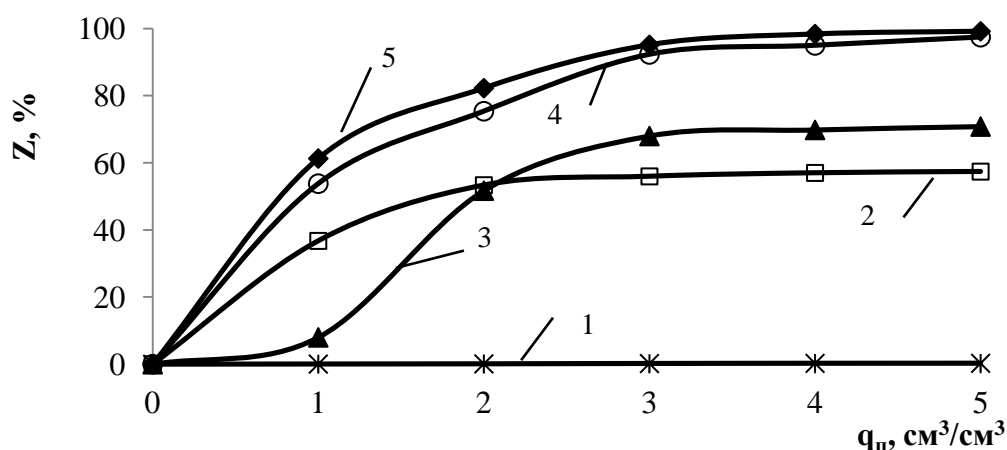


Рис. 3.27 – Залежність ступеню десорбції іонів свинцю з катіонітів КУ-2-8 (1) та DOWEX MAC-3 (2; 3; 4; 5) від питомої витрати 2М розчину НСІ (см³/см³) при масі сорбованих іонів (мг) на 20 см³ іоніту: 1,00 (1); 1,072 (2); 0,994 (3); 0,0013 (4); 0,000124 (5)

Не дивлячись на дуже незначні кількості сорбованого свинцю $0,0062 - 53,600 \text{ мг/дм}^3$ на катіоніті DOWEX MAC-3 в сольовій формі, при використанні розчинів 2 М HCl ефективність десорбції є низькою і зростає із зменшенням маси сорбованого свинцю.

Якщо при зниженні маси сорбованого свинцю з $53,6 \text{ мг/дм}^3$ до $49,7 \text{ мг/дм}^3$ ступінь десорбції при питомій витраті розчину кислоти $5 \text{ см}^3/\text{см}^3$ зростає з 57 до 71 %, то при масі сорбованого свинцю $0,065 \text{ мг/дм}^3$ ступінь десорбції зростає до 97 % за тих же умов, а при масі сорбованого свинцю $0,0062 \text{ мг/дм}^3$ – до 99 %.

За наявності сорбованих іонів жорсткості ефективність десорбції іонів свинцю також знижується (рис. 3.28).

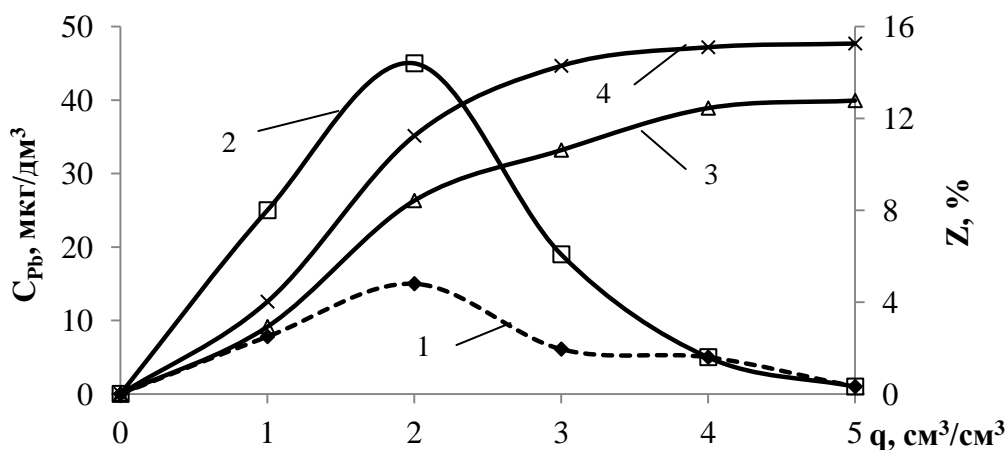


Рис. 3.28 – Залежність вихідної концентрації іонів свинцю (1; 2) та ступеню їх десорбції (3; 4) із катіоніту DOWEX MAC-3 в Ca^{2+} -, Mg^{2+} -, Pb^{2+} - (1; 3) та Pb^{2+} (2; 4) -формі при масі сорбованих іонів свинцю: $0,00546 \text{ мг}$ (1; 3) та $0,01245 \text{ мг}$ (2; 4) в 20 см^3 іоніту від питомої витрати 2 М HCl

Із сильнокислотного катіоніту при використанні 2 М розчину HCl десорбція іонів свинцю при масі сорбованих іонів 50 мг/дм^3 практично не відбувалася. Це говорить про досить високу селективність катіоніту із сульфонатними групами по іонах свинцю.

Очевидно, що при сорбції іонів свинцю на сильно- та слабокислотних катіонітах наряду з механізмом іонного обміну, реалізується механізм комплексоутворення. При цьому утворюються досить міцні комплекси з

сульфонатними групами за рахунок d-орбіталей сірки та d-електронів свинцю. З карбоксильними групами комплекси менш стійкі. Саме тому регенерація слабокислотних катіонітів проходить значно ефективніше, у порівнянні із регенерацією катіоніту КУ-2-8.

Якщо порівняти процеси вилучення свинцю з вилученням іонів міді, то можна сказати, що мідь сорбується в основному завдяки достатньо високій селективності катіонітів за іонами міді. Процес сорбції відбувається переважно за рахунок іонного обміну. При цьому ефективність сорбції міді значно нижча, у порівнянні із сорбцією свинцю.

У випадку іонів свинцю головним фактором є утворення малорозчинних комплексів іонів свинцю з карбоксильними та сульфонатними групами. Саме завдяки цьому досягається практично повне вилучення свинцю на сильно- та слабокислотних катіонітах незалежно від концентрацій вихідних розчинів, навіть коли вони сягають кількох мкг/дм³. Саме тому навіть при незначних кількостях сорбованих іонів свинцю на слабокислотному катіоніті ступінь їх десорбції є невисоким при використанні розчину 2 М НСІ. Лише при масі сорбованого свинцю на рівні кількох мкг на 1 дм³ іоніту ступінь десорбції сягає 97 – 99 % при питомій витраті регенераційного розчину 5 см³/см³.

У випадку сульфонатних груп в сильнокислотному катіоніті іони свинцю утворюють настільки стійкі комплекси з іонітом, що свинець практично повністю вилучається при концентраціях менших 0,1 мкг/дм³. При цьому при регенерації катіоніту розчином 2 М НСІ ступінь десорбції свинцю нижче 0,27 % при питомій витраті розчину кислоти 5 см³/см³ іоніту. Виходячи із даних результатів, можна сказати, що слабокислотні катіоніти будуть ефективні при концентруванні свинцю з надрозведених розчинів з використанням стадій сорбції та десорбції. Сильнокислотні катіоніти краще використовувати при вилученні іонів свинцю із води в процесі її очищення [1, 3].

3.6 Оцінка ефективності використання катіонітів для вилучення катіонів цинку, кадмію та нікелю із розведених розчинів

3.6.1 Іонообмінне вилучення іонів цинку з води

При вилученні іонів важких металів із розведених та сильно розведених розчинів, коли їх концентрації сягають кількох мкг/дм^3 , на катіонітах головними проблемами є визначення ефективності їх сорбції в залежності від типу та форми катіоніту та оцінка сорбційної здатності катіонітів у присутності іонів твердості. При цьому слід враховувати, що за селективністю іоніти по іонах жорсткості близькі до селективності за іонами Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} та іншими, а концентрація іонів жорсткості у природних водах, у водопровідній воді та вибраних модельних розчинах у сотні або навіть у десятки тисяч разів переважає концентрацію кольорових та важких металів.

З іншої сторони, коли стоїть питання про концентрування розчинів важких металів з надрозведених розчинів, або вирішується проблема доочищення даних розчинів від важких та кольорових металів, не обов'язковим є досягнення повної обмінної динамічної ємності за тими чи іншими іонами.

Тому при проведенні дослідження важливим було визначення концентрацій проскоку іонів в різних умовах. При цьому ми використовували розчини іонів металів у дистильованій та водопровідній воді, а сильно- та слабо кислотні катіоніти застосовували у Na^+ та H^+ -формі.

Як видно із рис. 3.29 при сорбції іонів цинку із дистильованої та водопровідної води на катіоніті КУ-2-8 в кислій та сольовій формі при об'ємі катіоніту 20 см^3 із 5 дм^3 модельних розчинів цинк вилучається в значній мірі. Проте при використанні катіоніту в Na^+ -формі залишкові концентрації цинку у відфільтрованій воді зростають з 34 до 480 мкг/дм^3 у водопровідній воді та з 35 до 461 мкг/дм^3 у дистильованій воді. При цьому жорсткість водопровідної води знижувалась до $0,025 - 0,075 \text{ мг-екв/дм}^3$. Очевидно, що запас ємності іоніту в даному випадку було вичерпано далеко не повністю. Хоча величина сорбції цинку залежала не лише від селективності іоніту, але і від кількості сорбованих

іонів. На початку процесу ступінь вилучення іонів цинку сягав 97 %, а при пропусканні 5-го дм^3 води він знижувався до 61 % у водопровідній воді і до 62 % у дистильованій воді. Напевно, іони жорсткості, концентрація яких у розчині була більшою від концентрації цинку більш як у 150 разів, не впливали на сорбцію іонів цинку. Величина їх сорбції залежала лише від кількості сорбованих іонів цинку. Тобто із підвищенням кількості сорбованих іонів зростав ступінь їх десорбції.

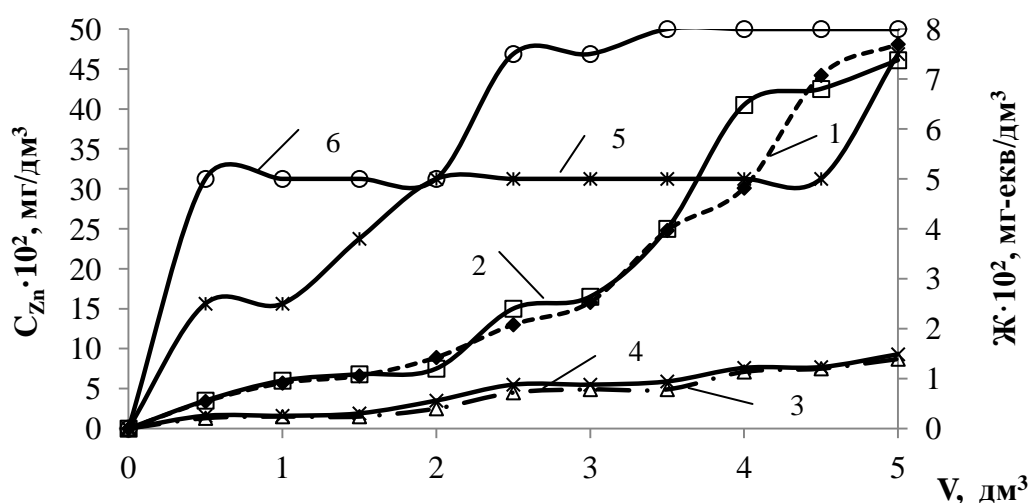


Рис. 3.29 – Залежність концентрації іонів цинку (1; 2; 3; 4) та жорсткості (5; 6) розчинів сульфату цинку у водопровідній ($C_{\text{Zn}^{2+}}$, мг/дм^3 : 1,235 (1; 5); 0,985 (3; 6) $\text{Ж} = 4,8$ (5; 6) мг-екв/дм^3) та дистильованій ($C_{\text{Zn}^{2+}}$, мг/дм^3 : 1,235 (2); 0,985 (4)) воді від пропущених об'ємів розчинів через катіоніт КУ-2-8 ($V_i = 20 \text{ см}^3$) в Na^+ - (1; 2; 5) та H^+ -формі (3; 4; 6) ($\text{ОДЄ}_1 = 258,6 \text{ мг/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_2 = 256,4 \text{ мг/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_3 = 235 \text{ мг/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_4 = 233,75 \text{ мг/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_5 = 1188,5 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_6 = 1183,5 \text{ мг-екв/дм}^3$)

В значній мірі величина сорбції іонів цинку в даному випадку залежить від форми іоніту. Так іоніт у Na^+ -формі поступається за ємністю по іонах цинку іоніту в кислій формі (рис. 3.29, 3.30). Це пов'язано з тим, що він має селективність по Na^+ вищу, як по протонах (H^+), і останні легше витісняються з іоніту іонами цинку. При цьому концентрації проскоку іонів цинку зростають від 13 до 90 мкг/дм^3 , що суттєво нижче, як для іоніту в Na^+ -формі (рис. 3.29).

Ступінь вилучення іонів цинку знижується з 99 до 91 %, що також значно краще, як для іоніту в сольовій формі (рис. 3.30).

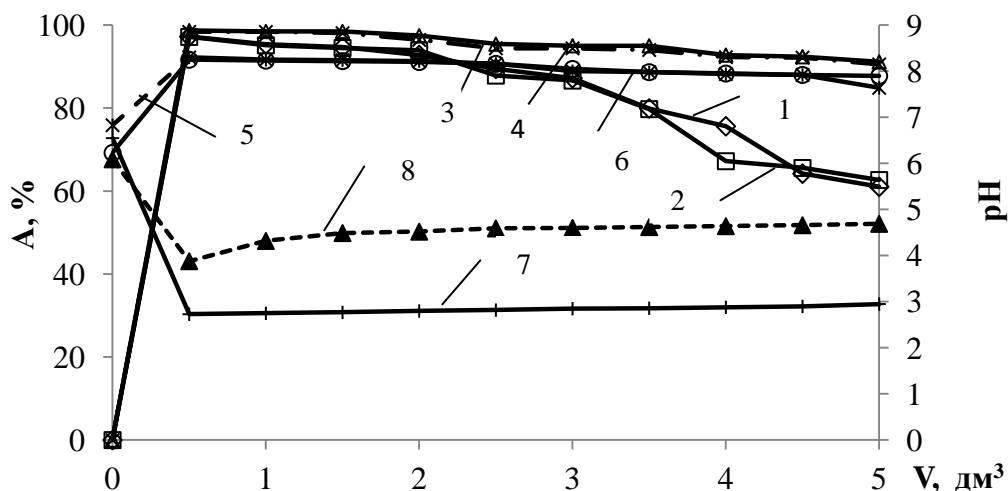


Рис. 3.30 – Залежність ступеню вилучення іонів цинку (1; 2; 3; 4) та pH середовища (5; 6; 7; 8) від пропущеного об'єму розчинів цинку у водопровідній (Ж = 4,8 мг-екв/дм³) ($C_{Zn^{2+}} = 1,235$ (1; 5); 0,985 (3; 7) мг/дм³) та дистильованій воді ($C_{Zn^{2+}} = 1,235$ (2; 6); 0,985 (4; 8) мг/дм³) через катіоніт КУ-2-8 в Na^+ - (1; 2; 5; 6) та H^+ -формі (3; 4; 7; 8) ($V_i = 20$ см³)

Дещо інша картинка спостерігається при сорбції іонів жорсткості. Ємність катіоніту по іонах кальцію та магнію сягає 1188,8 мг-екв/дм³ при використанні іоніту в Na^+ -формі і 1183,5 мг-екв/дм³ при використанні іоніту в H^+ -формі. Незначне зниження ємності іоніту в кислій формі обумовлено підкисленням розчину при сорбції іонів жорсткості (рис. 3.30). Крім того, концентрації іонів жорсткості у водопровідній воді є настільки значними, що різниця у селективності іоніту по іонах H^+ та Na^+ не відіграє ніякої значної ролі при сорбції іонів кальцію і магнію. Дещо більше підкислення розчину у водопровідній воді в порівнянні з дистильованою пояснюється тим, що при фільтруванні водопровідної води через іоніт в кислій формі іони H^+ витісняються як іонами цинку, так і іонами жорсткості, а у дистильованій – лише іонами цинку. Різниця в pH могла б бути іще більшою, якби у водопровідній воді кислотність не знижувалась за рахунок дегазації вуглекислоти, що утворюється при взаємодії гідрокарбонатів із протонами.

Подібні залежності отримано при вилученні іонів цинку із водопровідної та дистильованої води на слабокислотному катіоніті DOWEX MAC-3 в Na^+ та H^+ -формі (рис. 3.31, 3.32).

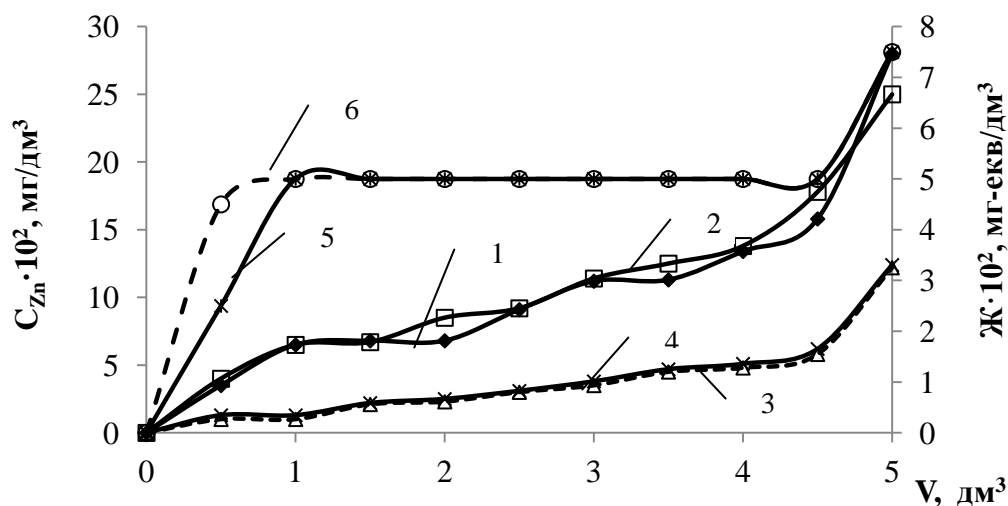


Рис. 3.31 – Залежність концентрації іонів цинку (1; 2; 3; 4) та жорсткості (5; 6) розчинів сульфату цинку у водопровідній ($C_{Zn^{2+}}, \text{mg/dm}^3$: 1,239 (1; 5); 1,117 (3; 6); $Ж = 4,8$ (5; 6) mg-equiv/dm^3) та дистильованій ($C_{Zn^{2+}}, \text{mg/dm}^3$: 1,239 (2); 1,117 (4)) воді від пропущених об'ємів розчинів через катіоніт DOWEX MAC-3 ($V_i = 20 \text{ cm}^3$) в Na^+ - (1; 2; 5) та H^+ -формі (3; 4; 6) ($\text{ОД}\epsilon_1 = 281,5 \text{ mg/dm}^3$; $\text{ОД}\epsilon_2 = 280,9 \text{ mg/dm}^3$; $\text{ОД}\epsilon_3 = 269,2 \text{ mg/dm}^3$; $\text{ОД}\epsilon_4 = 268,6 \text{ mg/dm}^3$; $\text{ОД}\epsilon_5 = 1187,5 \text{ mg-equiv/dm}^3$; $\text{ОД}\epsilon_6 = 1187 \text{ mg-equiv/dm}^3$)

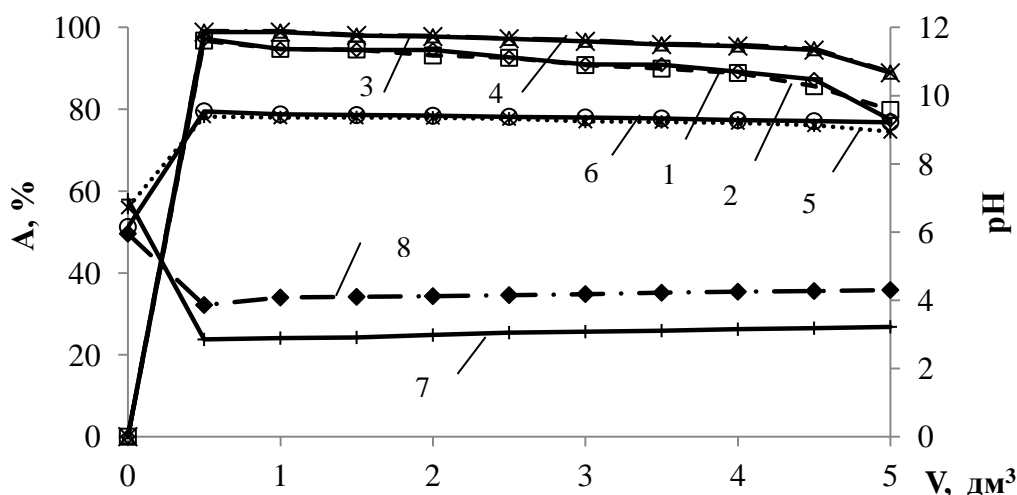


Рис. 3.32 – Залежність ступеню вилучення іонів цинку A (1; 2; 3; 4) та pH середовища (5; 6; 7; 8) від пропущеного об'єму розчинів цинку у водопровідній ($Ж = 4,8 \text{ mg-equiv/dm}^3$) ($C_{Zn^{2+}} = 1,239$ (1; 5); 1,117 (3; 7) mg/dm^3) та дистильованій воді ($C_{Zn^{2+}} = 1,239$ (2; 6); 1,117 (4; 8) mg/dm^3) через катіоніт DOWEX MAC-3 в Na^+ - (1; 2; 5; 6) та H^+ -формі (3; 4; 7; 8) ($V_i = 20 \text{ cm}^3$)

В даному випадку залишкові вихідні концентрації цинку і у водопровідній та дистильованій воді на катіоніті в Na^+ -формі змінювались в межах $35 - 280 \text{ мкг/дм}^3$, а на катіоніті в кислій формі змінювались в межах $10 -$

120 мг/дм³. Очевидно, що іони жорсткості за даних умов, коли ємність іоніту заповнювалась іонами жорсткості та катіонами цинку менше, як на 50 %, практично не впливають на сорбцію іонів цинку. Ємність іоніту по іонах цинку головним чином залежить від форми іоніту і вища для іоніту в кислій формі при сорбції з водопровідної та дистильованої води, в порівнянні з іонітом у Na⁺-формі.

В кислій формі іоніт забезпечує вилучення іонів цинку на 99 – 89 %, а у Na⁺-формі на 97 – 77 %. При цьому катіоніт КУ-2-8 ефективніше сорбує іони цинку у кислій формі в порівнянні із DOWEX MAC-3, а DOWEX MAC-3 переважає катіоніт КУ-2-8 в Na⁺-формі. Цікаво відмітити той факт, що слабокислотний катіоніт із розведених розчинів добре сорбує іони цинку із дистильованої води. Сорбція даних іонів із концентрованих іонів проходить неефективно через значне підкислення розчину за рахунок десорбції протонів з катіоніту. В кислому середовищі карбоксильні групи слабокислотного катіоніту переходять із дисоційованої форми в асоційовану, що різко знижує здатність смоли до іонного обміну. В сильно розведених розчинах у дистильованій воді концентрація іонів цинку настільки мала, що суттєвого підкислення при їх сорбції не відбувається. Якщо судити по даних, приведених на рис. 3.32, у водопровідній воді рН середовища знижується до 2,85 – 3,22, а у дистильованій воді – до 4,08 – 4,30. Більше того, дане зниження рН обумовлено не стільки сорбцією іонів цинку, як залишків іонів жорсткості, концентрація яких у дистилаті може сягати 0,03 – 0,10 мг-екв/дм³.

Слід відмітити, що слабокислотний катіоніт однаково ефективно сорбує іони жорсткості з водопровідної води як в кислій так і сольовій формі. Але це за умови часткового використання ємності катіоніту.

Цікаво порівняти сорбційну здатність катіонітів по іонах цинку та іонах жорсткості з розведених розчинів при значному надлишку іонів жорсткості. Дані по співвідношенню початкових концентрацій та ОДЄ приведені в табл. 3.10. Якщо судити по даних, приведених у табл. 3.10, то можна сказати, що обидва катіоніти незалежно від форми мали однакову селективність за іонами жорсткості та іонами цинку, тому що відношення концентрацій іонів у розчи-

нах було близьким до відношення ОДЄ по даних катіонітах.

Таблиця 3.10 – Залежність співвідношення обмінної динамічної ємності за іонами жорсткості до обмінної динамічної ємності за іонами цинку катіонітів КУ-2-8 та DOWEX MAC-3 від співвідношення їх концентрацій у розчинах

Відношення $C_{Ca,Mg}/C_{Zn}$, мг- екв/мг-ев	Відношення ОДЄ (Ca, Mg), мг-екв/дм ³ / ОДЄ (Zn) мг-екв/дм ³			
	КУ-2-8		DOWEX MAC-3	
	Na ⁺ -форма	H ⁺ -форма	Na ⁺ -форма	H ⁺ -форма
127	150	—	137	—
159	—	164	—	—
141	—	—	—	144

Для регенерації катіонітів використали розчин 2 М НСІ (рис. 3.33) та розчин, який містить в 2 моль/дм³ НСІ та 2 моль/дм³ NH₄СІ (рис. 3.34).

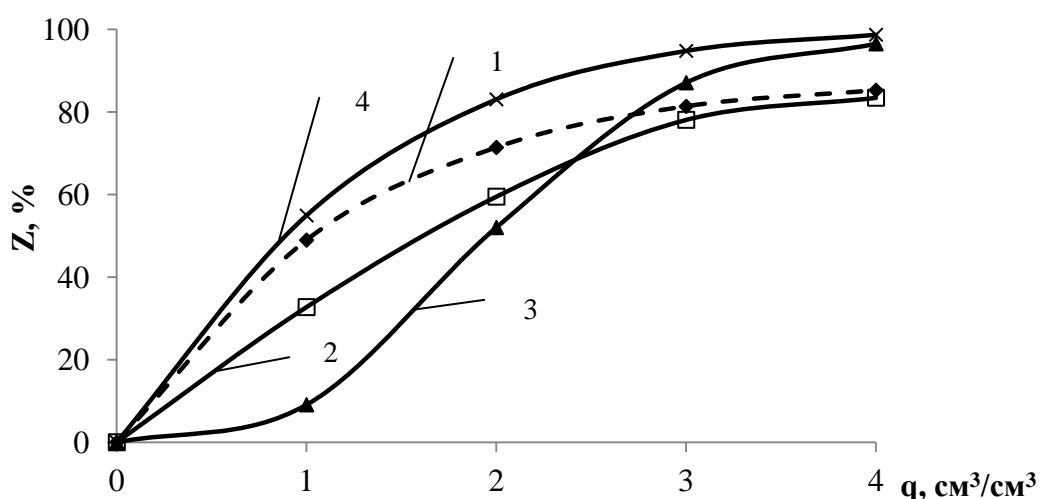


Рис. 3.33 – Залежність ступеню десорбції іонів цинку з катіонітів КУ-2-8 (1; 2) та DOWEX MAC-3 (3; 4) від питомої витрати 2 М розчину (НСІ) (см³/см³) при масі сорбованих іонів (мг) на 20 см³ іоніту: 5,13 (1); 4,68 (2); 5,62 (3); 5,37 (4)

Як видно з рисунків, більш ефективно проходить десорбція іонів цинку із слабокислотного катіоніту, в порівнянні із сильнокислотним. Це обумовлено переходом слабокислотного катіоніту в кислому середовищі в асоційовану форму, що суттєво знижує його здатність до сорбції будь яких катіонів, крім протонів. При цьому ступінь десорбції досягає 96 – 99 % при питомій витраті регенераційних розчинів 4 см³/см³.

Для сильнокислотного катіоніту даний показник сягає 83 – 87 %. При збільшенні об'єму регенераційного розчину можливо досягти високого ступеню регенерації і для сильнокислотного катіоніту. Слід відмітити, що використання хлориду амонію у регенераційному розчині мало впливає на ефективність регенерації.

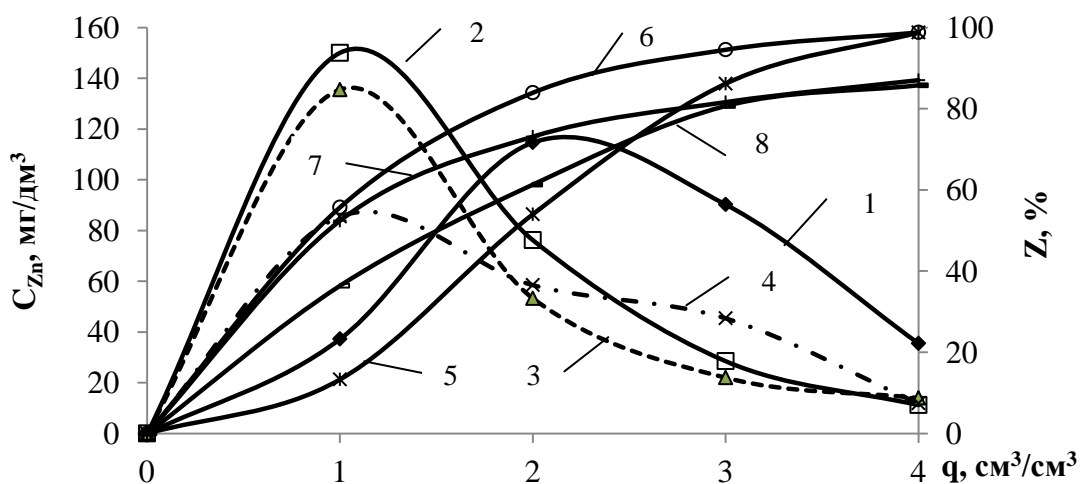


Рис. 3.34 – Залежність вихідної концентрації іонів цинку (1; 2; 3; 4) та ступеню їх десорбції (5; 6; 7; 8) із катіонітів DOWEX MAC-3 (1; 2; 5; 6) та КУ-2-8 (3; 4; 7; 8) в Ca^{2+} -, Mg^{2+} -, Zn^{2+} -формі при масі сорбованих іонів цинку: 5,63 мг (1; 5); 5,384 мг (2; 6); 5,172 мг (3; 7) та 4,70 мг (4; 8) в 20 см³ іоніту від питомої витрати 2 М НСІ розчину ($\text{HCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$) (см³/см³)

При вивченні іонообмінного вилучення іонів міді з розведених розчинів на катіонітах та на фільтрі змішаної дії було показано, що фільтр змішаної дії забезпечує суттєве підвищення ефективності вилучення іонів міді з води, проте повного видалення іонів міді досягти не вдалось.

Фільтр змішаної дії було використано для виділення іонів цинку. Як видно із рис. 3.35, навіть при вилученні іонів цинку із його розчинів у водопровідній воді було досягнуто повного вилучення іонів цинку. Це дуже важливо, коли йдеться про надійну методику концентрування іонів цинку у водних розчинах.

При регенерації фільтру змішаної дії 2 М розчином НСІ регенерація проходить менш ефективно, як у випадку сильнокислотного катіоніту (рис. 3.36).

Можливо це обумовлено зниженням кислотності розчину за рахунок взаємодії соляної кислоти з аніонітом, який частково переходить в гідрокарбонат-

ну форму при фільтруванні водопровідної води із лужністю 4,80 мг-екв/дм³.

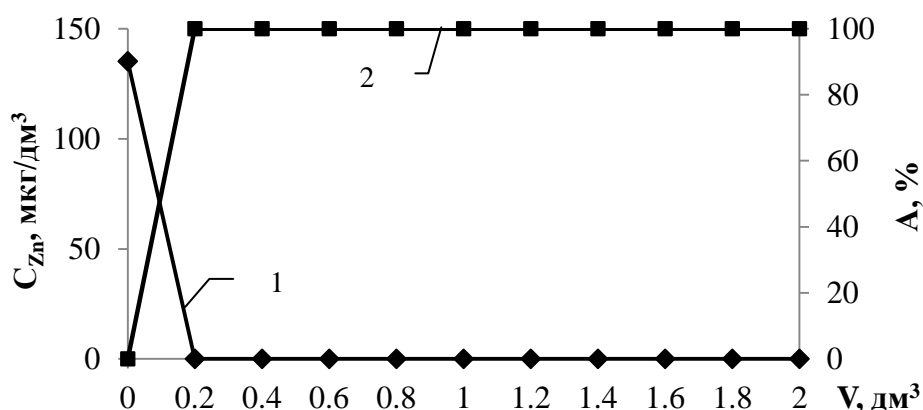


Рис. 3.35 – Залежність залишкової концентрації іонів цинку (1) та ступеню вилучення цинку A (2) від пропущеного об'єму розчину цинку у водопровідній воді ($C_{Zn}^{2+} = 0,1352$ мг/дм³, $Ж = 4,80$ мг-екв/дм³) через фільтр змішаної дії ($V_i = 50$ см³, $V_{КУ-2-8}(\text{H}^+ \text{-форма}) = 20$ см³, $V_{AB-17-8}(\text{OH}^- \text{-форма}) = 30$ см³)

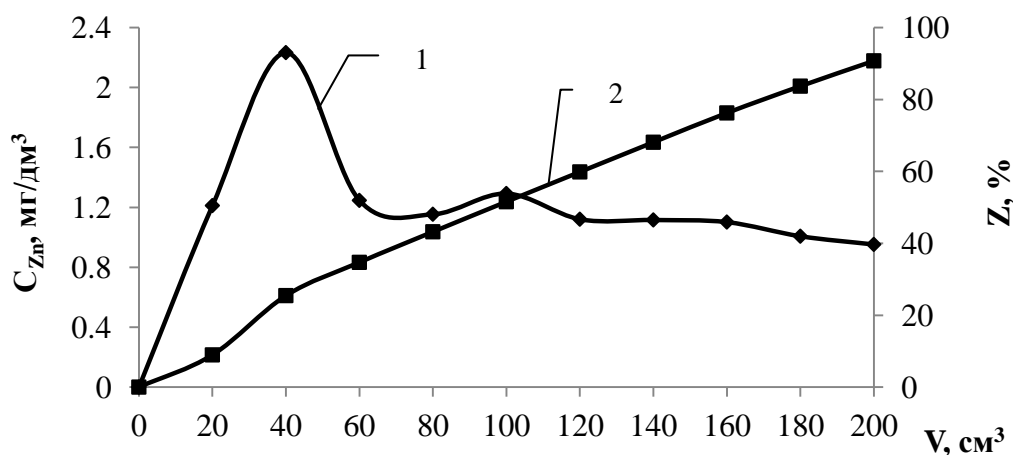


Рис. 3.36 – Залежність вихідної концентрації іонів цинку (1) та ступеню їх регенерації (2) із фільтру змішаної дії в Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} -формі 2 М розчином соляної кислоти

Проте в даному випадку можна чітко визначити залежність між кількостями сорбованих та десорбованих іонів цинку, що дає можливість досить точно визначати концентрацію цинку у надрозведених розчинах. При цьому можливе використання випаровування (відділення дистиляцією) розчину соляної кислоти після регенерації. Це дає можливість підвищити концентрацію іонів цинку ще на 1 – 2 порядки.

Якщо врахувати іонний обмін, випаровування та дистиляцію, то в сумі можна підвищити концентрацію іонів цинку у розчині на 3 – 4 порядки.

3.6.2 Особливості вилучення іонів кадмію на катіонітах із розведених розчинів

Не дивлячись на те, що катіоніти КУ-2-8 та DOWEX MAC-3 характеризуються вищою селективністю за іонами цинку, як за іонами кадмію, при вилученні останніх із розведених розчинів селективність згаданих катіонітів була вищою по кадмію, як по цинку (рис. 3.29 – 3.32, 3.37, 3.38).

При використанні катіоніту КУ-2-8 в Na^+ -формі у дистильованій воді залишкові концентрації сягали 11 – 51 мкг/дм^3 . Не дивлячись на сорбцію конкуруючих катіонів жорсткості у водопровідній воді, на даному катіоніті в Na^+ -формі ефективність сорбції була вищою, як у дистильованій воді, і залишкові концентрації кадмію сягали 6 – 35 мкг/дм^3 . Це значно нижчі концентрації, як при сорбції іонів цинку.

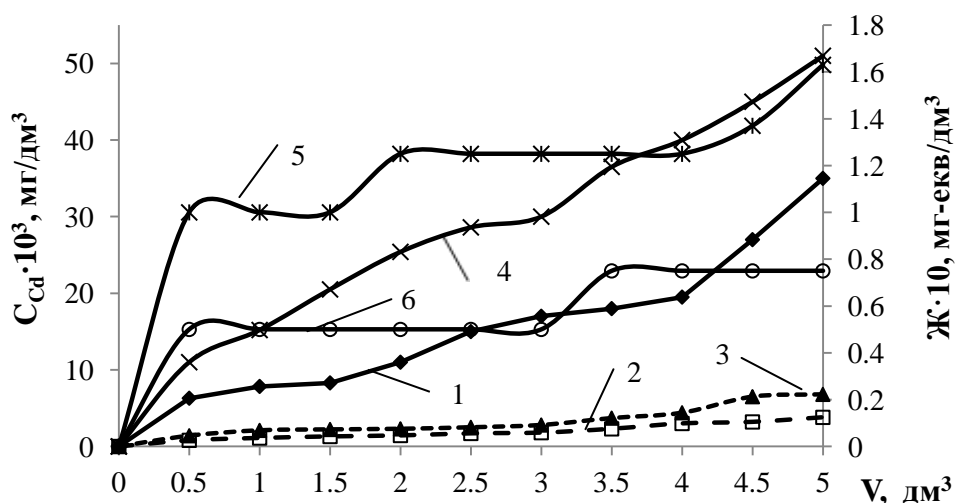


Рис. 3.37 – Залежність концентрації іонів кадмію (1; 2; 3; 4) та жорсткості (5; 6) розчинів сульфату кадмію у водопровідній (C_{Cd}^{2+} , мг/дм^3 : 0,92 (1; 5); 0,96 (2; 6); Ж = 5,2 (5) та 4,68 (6) мг-екв/дм^3) та дистильованій (C_{Cd}^{2+} , мг/дм^3 : 1,298 (3); 0,95 (4)) воді від пропущених об'ємів розчинів через катіоніт КУ-2-8 ($V_i = 20 \text{ см}^3$) в Na^+ - (1; 4; 5) та H^+ -формі (2; 3; 6) ($\text{ОДЄ}_1 = 225,85 \text{ мг/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_2 = 239 \text{ мг/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_3 = 323,5 \text{ мг/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_4 = 229,5 \text{ мг/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_5 = 1269 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_6 = 1155 \text{ мг-екв/дм}^3$)

Іще вищої ефективності вилучення кадмію було досягнуто при вилученні іонів кадмію на катіоніті КУ-2-8 в кислій формі. При цьому при сорбції кадмію у дистильованій воді залишкові концентрації були на рівні 1,4 – 6,8 мкг/дм³, а у водопровідній сягали 0,8 – 3,8 мкг/дм³.

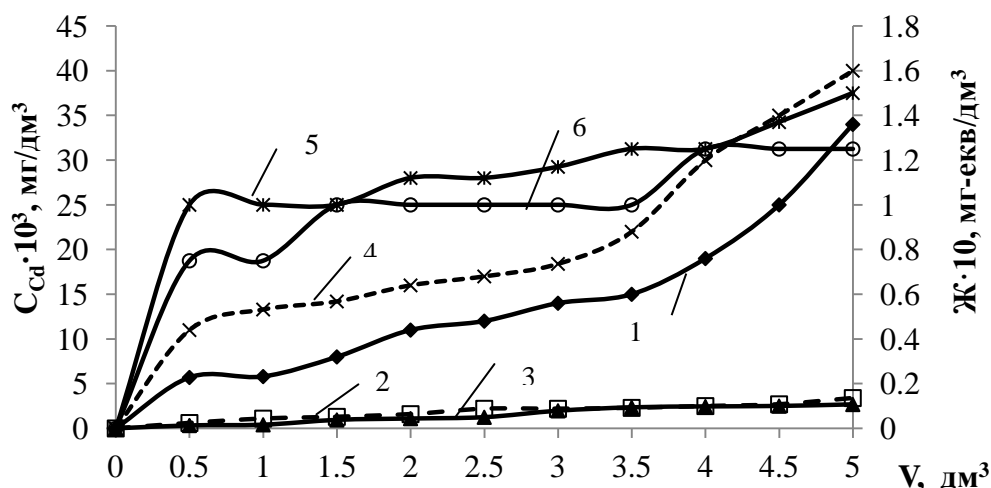


Рис. 3.38 – Залежність концентрації іонів кадмію (1; 2; 3; 4) та жорсткості (5; 6) розчинів сульфату кадмію у водопровідній (C_{Cd}^{2+} , мг/дм³: 1,236 (1; 5); 0,88 (2; 6); Ж = 5,2 (5) та 4,68 (6) мг-екв/дм³) та дистильованій (C_{Cd}^{2+} , мг/дм³: 1,34 (3); 1,250 (4)) воді від пропущених об'ємів розчинів через катіоніт DOWEX MAC-3 ($V_i = 20$ см³) в Na⁺- (1; 3; 5) та H⁺-формі (2; 4; 6) (ОДЄ₁ = 305,5 мг/дм³; ОДЄ₂ = 219,5 мг/дм³; ОДЄ₃ = 334,5 мг/дм³; ОДЄ₄ = 307 мг/дм³; ОДЄ₅ = 1269,5 мг-екв/дм³; ОДЄ₆ = 1144 мг-екв/дм³)

Ясно, що при об'ємі іоніту 20 см³ та об'ємі розчину 5 дм³ обмінна ємність іоніту була вичерпана лише на 50 – 60 % навіть при сорбції іонів жорсткості та кадмію з водопровідної води. Проте не зрозуміло, чому в присутності катіонів жорсткості, концентрація яких переважала концентрацію кадмію більш як у 300 разів, сорбція кадмію проходила краще, як у дистильованій воді, в якій іони жорсткості практично відсутні. Очевидно, що при достатньому надлишку ємності іоніту по відношенню до сорбованих катіонів кадмію чи іонів жорсткості селективність іоніту в розведених розчинах в значній мірі визначається селективністю по десорбованим катіонам. Тому кадмій краще сорбується на катіонітах в кислій формі. Але це не пояснює, чому в присутності іонів жорсткості кадмій сорбується краще, як у дистильованій воді. Можливо це пов'язано з тим,

що у водопровідній воді при її фільтруванні через катіоніт в Na^+ -формі рН зростає до 8,0 – 8,6, а у дистильованій воді залишається на рівні 6,12 – 7,56 (рис. 3.39).

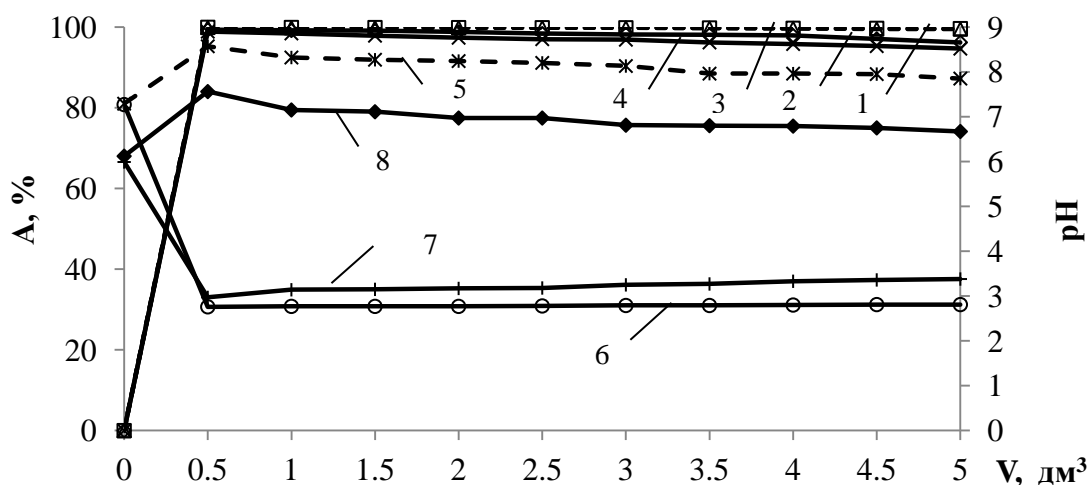


Рис. 3.39 – Залежність ступеню вилучення іонів кадмію (1; 2; 3; 4) та рН середовища (5; 6; 7; 8) від пропущеного об'єму розчинів кадмію у водопровідній ($J = 5,2$ та $4,68$ мг-екв/дм³) ($C_{\text{Cd}^{2+}} = 0,92$ (1; 5); $0,96$ (2; 6) мг/дм³) та дистильованій воді ($C_{\text{Cd}^{2+}} = 1,298$ (3; 7); $0,95$ (4; 8) мг/дм³) через катіоніт КУ-2-8 в Na^+ - (1; 4; 5; 8) та H^+ -формі (2; 3; 6; 7) ($V_i = 20$ см³)

Це сприяє частковому гідролізу кадмію та вилученню його у вигляді гідроксокомплексу. При використанні катіоніту в кислій формі рН у водопровідній воді знижується до 2,8, тоді як у дистильованій до 3,0 – 3,4, що сприяє кращій сорбції кадмію за рахунок іонного обміну.

Як і у випадку із сорбцією іонів цинку з водопровідної води, при вилученні іонів кадмію краще пом'якшення води відмічено на катіоніті КУ-2-8 в кислій формі. Це пов'язано із нижчою селективністю катіоніту по катіонах H^+ , як по Na^+ .

Про високу ефективність вилучення іонів кадмію з розведених розчинів можна судити і по ступеню очищення води від кадмію (рис. 3.39). У водопровідній воді ступінь вилучення кадмію на катіоніті в Na^+ -формі сягає 99,3 – 96,2 %, а на катіонітах в кислій формі 99,9 – 99,6 %. В дистильованій воді даний показник має значення 98,8 – 94,6 % для іоніту в Na^+ -формі і 99,9 – 99,5 % для іоніту в кислій формі.

Подібних результатів досягнуто і при очищенні води від іонів кадмію на слабокислотному катіоніті DOWEX MAC-3 в кислій та Na^+ -формі. Ефективність вилучення кадмію на слабокислотному катіоніті в Na^+ -формі з водопровідної води була така ж, як і на сильнокислотному катіоніті. Залишковий вміст кадмію сягав $5,7 - 34,0 \text{ мкг/дм}^3$, а ступінь вилучення сягав $97,3 - 99,5 \%$. В кислій формі катіоніт забезпечував зниження концентрації кадмію до $0,6 - 3,4 \text{ мкг/дм}^3$, а ступінь вилучення сягав $99,6 - 99,9 \%$ (рис. 3.40).

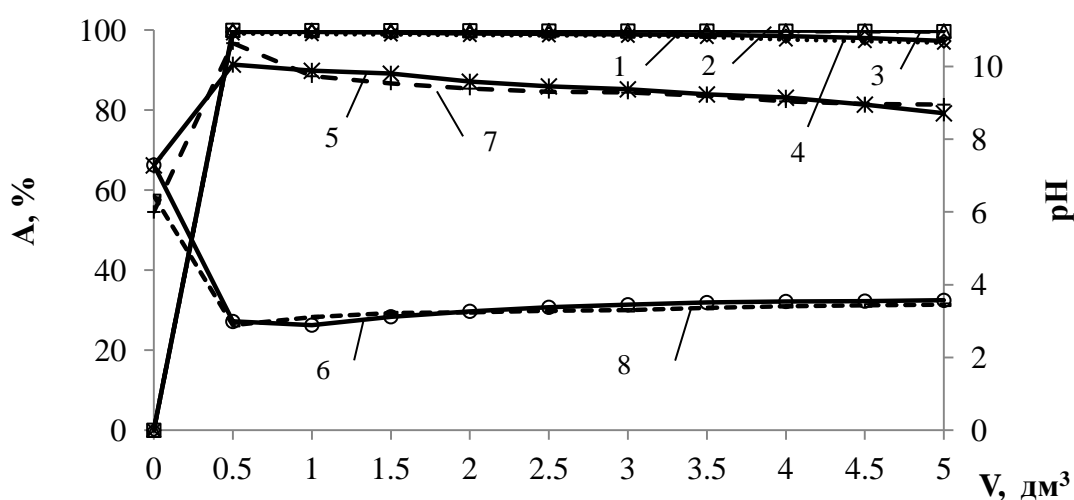


Рис. 3.40 – Залежність ступеню вилучення іонів кадмію (1; 2; 3; 4) та pH середовища (5; 6; 7; 8) від пропущеного об'єму рідин кадмію у водопровідній ($J = 5,2$ та $4,68 \text{ мг-екв/дм}^3$) ($C_{\text{Cd}^{2+}} = 1,236$ (1; 5); $0,88$ (2; 6) мг/дм^3) та дистильованій воді ($C_{\text{Cd}^{2+}} = 1,34$ (3; 7); $1,250$ (4; 8) мг/дм^3) через катіоніт DOWEX MAC-3 в Na^+ - (1; 3; 5; 7) та H^+ -формі (2; 4; 6; 8) ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

У дистильованій воді кращих результатів було досягнуто при використанні катіоніту в Na^+ -формі. Залишкові концентрації кадмію були на рівні $0,33 - 2,68 \text{ мкг/дм}^3$, а ступінь вилучення кадмію сягав $99,80 - 99,98 \%$. У даному випадку кращі результати при використанні катіоніту в Na^+ -формі можна пояснити тим, що при підкисленні розчину іонообмінні властивості слабокислотного катіоніту погіршуються через частковий перехід карбоксильних груп із дисоційованого в асоційований стан. А у даному випадку, при використанні катіоніту в кислій формі pH середовища знижується до $2,89 - 3,45$ (рис. 3.40). За даних умов залишкові концентрації кадмію сягають $11 - 40 \text{ мкг/дм}^3$, а ступінь вилу-

чення сягає 99,12 – 96,80 %.

Про перспективність іонного обміну при очищенні або концентруванні розведених розчинів, що містять кадмій, можна судити не лише по високій ефективності катіонітів при сорбції кадмію, але і по високих ступенях десорбції деяких катіонів з іонітів навіть у присутності іонів жорсткості (рис. 3.41 – 3.42).

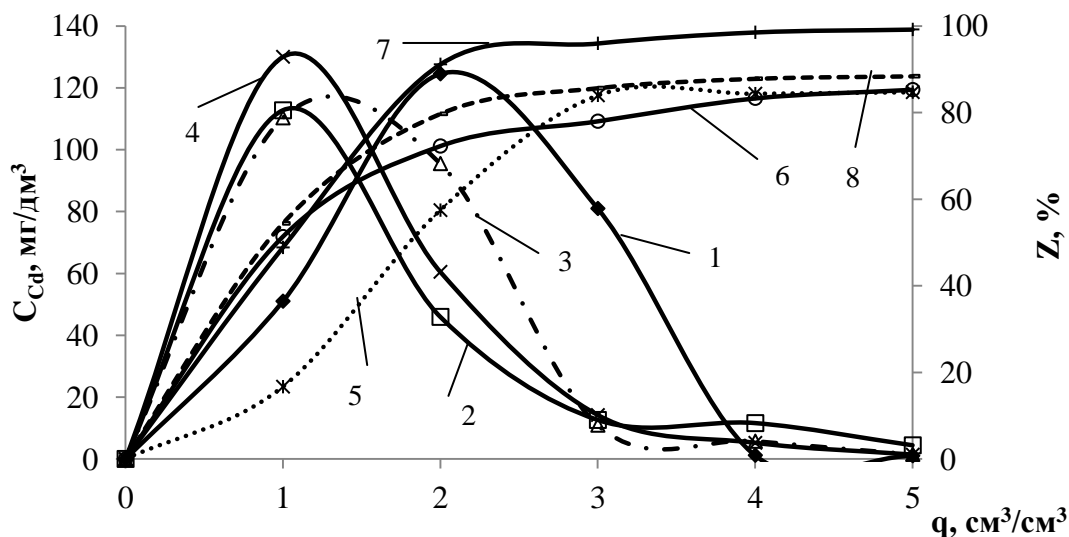


Рис. 3.41 – Залежність вихідної концентрації іонів кадмію (1; 2; 3; 4) та ступеню їх десорбції (5; 6; 7; 8) із катіонітів DOWEX MAC-3 (1; 2; 5; 6) та КУ-2-8 (3; 4; 7; 8) в Ca^{2+} -, Mg^{2+} -, Cd^{2+} -формі при масі сорбованих іонів кадмію: 6,11 мг (1; 5); 4,39 мг (2; 6); 4,517 мг (3; 7) та 4,78 мг (4; 8) в 20 см³ іоніту від питомої витрати 2 М НСІ

При вилученні іонів кадмію з водопровідної води на фільтрі змішаної дії (20 см³ КУ-2-8 в H^+ -формі, 30 см³ АВ-17-8 в OH^- -формі) було досягнуто повного вилучення іонів кадмію. При чутливості приладу на рівні 10^{-5} мкг/дм³ іони кадмію в очищеній воді не були зафіксовані при вихідній концентрації кадмію 101,2 мкг/дм³.

Як видно з рисунків, за низьких концентрацій кадмію його десорбція із слабокислотного катіоніту проходить менш ефективно, ніж із сильнокислотного. За високих концентрацій іонів кадмію характерна зворотня залежність.

Очевидно, що за слідових концентрацій кадмію можливе утворення його комплексів з карбоксильними групами. Можливо саме цим можна пояснити вищу ефективність слабокислотного катіоніту при сорбції іонів кадмію.

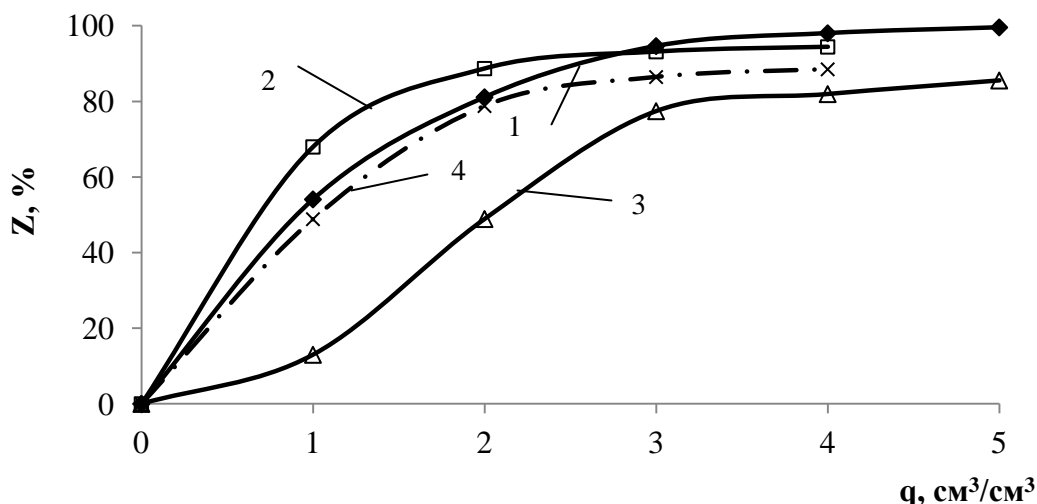


Рис. 3.42 – Залежність ступеню десорбції іонів кадмію з катіонітів КУ-2-8 (1), фільтру змішаної дії (2) та DOWEX MAC-3 (3; 4) від питомої витрати 2 М розчину ($\text{HCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$) (cm^3/cm^3) при масі сорбованих іонів на 20 cm^3 іоніту: 6,47 мг (1); 4,59 мг (2); 6,69 мг (3); 6,14 мг (4)

В цілому при питомій витраті регенераційного розчину ($q_{\text{п}}$) 4 – 5 cm^3/cm^3 ступінь регенерації слабокислотного катіоніту 2 М HCl сягає 85 %, а розчином 2 М HCl та 2 М NH_4Cl – 86 – 89 %. Ступінь десорбції кадмію із сильнокислотного катіоніту 2 М HCl сягає 88 – 99 %, а розчином 2 М HCl та 2 М NH_4Cl ступінь десорбції кадмію із катіоніту КУ-2-8, включаючи і фільтр змішаної дії, сягає 94,4 – 99,6 %. Це достатньо високі показники, щоб концентрацію кадмію підвищити в розчині на 3 – 4 порядки, що суттєво спрощує методи його контролю у природних та стічних водах.

3.6.2.1 Математичний опис процесу сорбції і десорбції іонів кадмію на катіоніті DOWEX MAC-3

В даному розділі були досліджені процеси іонообмінного вилучення іонів кадмію на катіоніті DOWEX MAC-3 та його регенерація кислими розчинами.

Для вивчення процесу сорбції через іоніт, об'ємом 20 cm^3 , пропускали розчини із концентрацією по іонах кадмію 0,88 та $1,25 \text{ мг/дм}^3$. Для встановлення залежності залишкових концентрацій іонів кадмію у воді від об'єму пропущеного розчину та вихідних значень іонів кадмію додатково були розраховані рів-

няння регресії, в основу розрахунку яких був покладений ПФП типу 2^2 . Результати експерименту приведені в таблиці 3.11. В результаті відповідних обчислень і перевірки рівняння регресії на адекватність, невідома залежність має вигляд:

$$Y = 0,01375 + 0,1174 \cdot X_1 + 0,00794 \cdot X_2 + 0,00655 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (3.9)$$

Таблиця 3.11 – План-матриця ПФП 2^2 і результати дослідження по сорбції іонів кадмію на катіоніті DOWEX MAC-3

№ п/п	Матриця планування		Натуральне значення факторів		Значення параметрів оцінки
	x_1	x_2	$C_{\text{п}}(\text{Cd}^{2+})$, мг/дм ³	V , дм ³	$C_{\text{к}}(\text{Cd}^{2+})$, мг/дм ³
1	+1	+1	1,25	5,0	0,04
2	-1	+1	0,88	5,0	0,0034
3	-1	-1	0,88	0,5	0,00061
4	+1	-1	1,25	0,5	0,011

Після заміни в отриманому рівнянні кодових значень натуральними, $X_1 = \frac{(C_{\text{Cd}^{2+}} - 1,065)}{0,185}$; $X_2 = \frac{(V - 2,75)}{2,25}$; отримали наступне рівняння регресії в натуральному вигляді:

$$Y = -0,01748 + 0,02021 \cdot C_{\text{Cd}^{2+}} - 0,01323 \cdot V + 0,01574 \cdot C_{\text{Cd}^{2+}} \cdot V \quad (3.10)$$

Змодельовавши процес з використанням низьких вихідних концентрацій іонів кадмію отримаємо залежність, яка представлена на рисунку 3.43 у вигляді площини, на якій лежить рішення приведенного рівняння. З рис. 3.43 видно, що ефективність сорбції іонів кадмію залежить від об'єму пропущеного розчину та концентрації іонів кадмію у вихідному розчині. Так, при невисоких початкових концентраціях іонів кадмію та невеликому об'ємі пропущеного фільтрату сорбція іонів кадмію проходить краще. У випадку проведення процесу при високих початкових концентраціях іонів кадмію та збільшенні об'єму фільтрату сорбція іонів кадмію проходить дещо гірше. Проскок по іонах кадмію відбувся вже на

0,5 дм³ фільтрату.

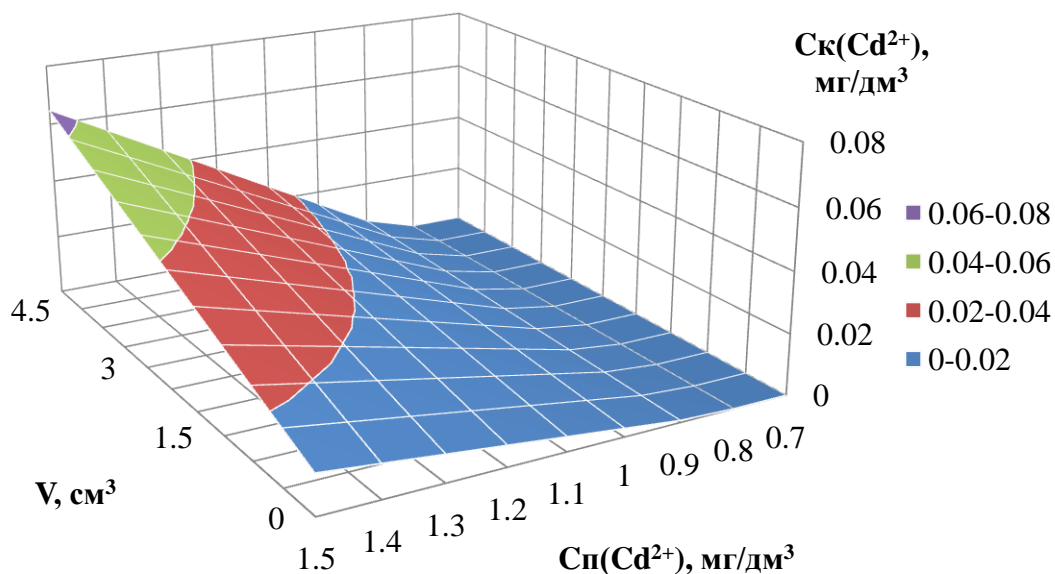


Рисунок 3.43 – Графічне зображення результатів ПФП типу 2² при сорбції іонів кадмію на катіоніті DOWEX MAC-3 в Н⁺-формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

На основі отриманого рівняння регресії, досить легко розрахувати об'єм пропущеного розчину до зниження ефективності сорбції іонів кадмію.

Також вивчали процеси десорбції іонів кадмію з іоніту кислими розчинами при певній масі сорбованих іонів кадмію.

План-матриця ПФП 2² і результати експерименту приведені в таблиці 3.12. Після перевірки рівняння регресії на адекватність, невідома залежність має вигляд:

$$Y = 59,5 - 8,80 \cdot X_1 + 25,50 \cdot X_2 + 8,50 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (3.11)$$

Таблиця 3.12 – План-матриця ПФП 2² і результати дослідження по десорбції іонів кадмію з катіоніту DOWEX MAC-3

№ п/п	Матриця планування		Натуральне значення факторів		Значення параметрів оцінки
	x_1	x_2	$m_{c,i}, \text{ мг}$	$V, \text{ см}^3$	
1	+1	+1	6,11	100	84,7
2	+1	-1	6,11	20	16,7
3	-1	-1	4,39	20	51,3
4	-1	+1	4,39	100	85,3

Після заміни в отриманому рівнянні кодових значень натуральними, $X_1 = \frac{m_{c,i}-5,25}{0,86}$; $X_2 = \frac{V-60}{40}$; отримали наступне рівняння регресії в натуральному вигляді:

$$Y = 152,81 - 25,06 \cdot m_{c,i} - 0,66 \cdot V + 15,74 \cdot m_{c,i} \cdot V \quad (3.12)$$

Отримана залежність представлена на рисунку 3.44 у вигляді площини, на якій лежить рішення приведенного рівняння.

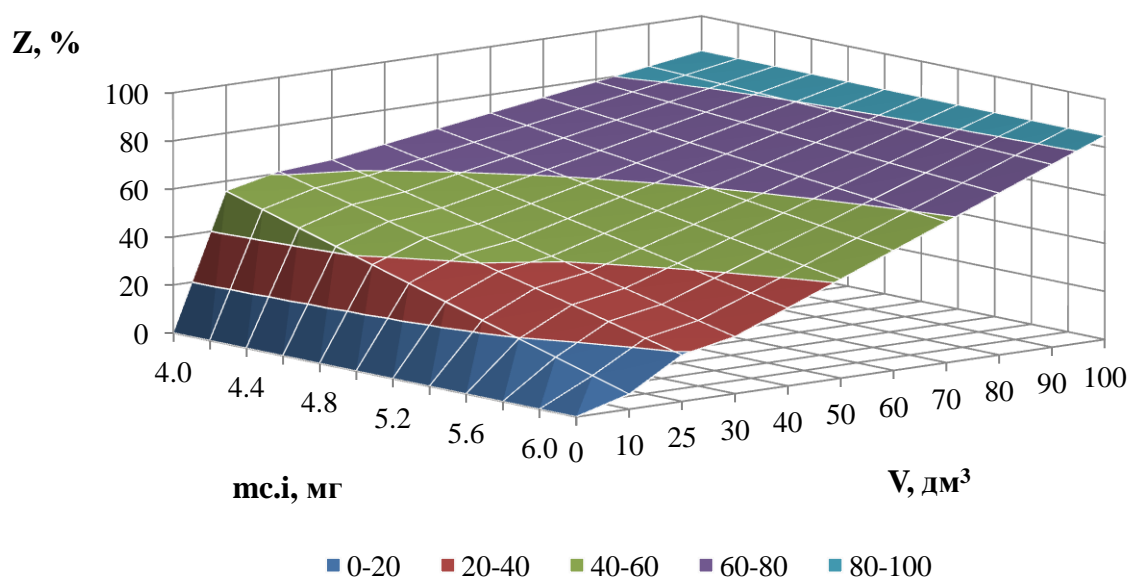


Рисунок 3.44 – Графічне зображення результатів ПФП типу 2² десорбції катіоніту DOWEX MAC-3 розчинами соляної кислоти

Як видно з рис. 3.44, чим менша кількість сорбованих іонів кадмію, тим краще відбувається їх десорбція з іоніту і тим менша витрата регенераційного розчину. Відповідно із збільшенням кількості сорбованих іонів кадмію ефективність їх десорбції відбувається гірше і тим більше необхідно використати регенераційного розчину.

Так, при меншій кількості сорбованих іонів при пропусканні лише 20 см³ розчину ефективність десорбції складала вже 51,3 %.

Використовуючи дане рівняння регресії, можна розрахувати необхідний об'єм регенераційного розчину для повної регенерації катіоніту від іонів кад-

мію в залежності від маси сорбованих іонів.

Експериментальні точки при розрахунку рівнянь регресії знаходяться на побудованій площині рішень, що свідчить про адекватність використаного рівняння.

3.6.3 Вилучення катіонів нікелю із розведених розчинів

Іони нікелю вилучали із модельних розчинів у дистильованій та водопровідній воді з концентраціями 1,225 та 1,600 мг/дм³. Твердість водопровідної води була на рівні 4,80 – 5,50 мг-екв/дм³. Для вилучення іонів нікелю використовували сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 в кислій та Na⁺-формі та слабокислотний катіоніт DOWEX MAC-3 в тих же формах.

Не дивлячись на те, що за звичайних концентрацій катіоніт КУ-2-8 характеризується вищою селективністю по іонах нікелю в порівнянні з кадмієм, із розведених розчинів кадмій сорбується краще за нікель (рис. 3.37 та 3.45).

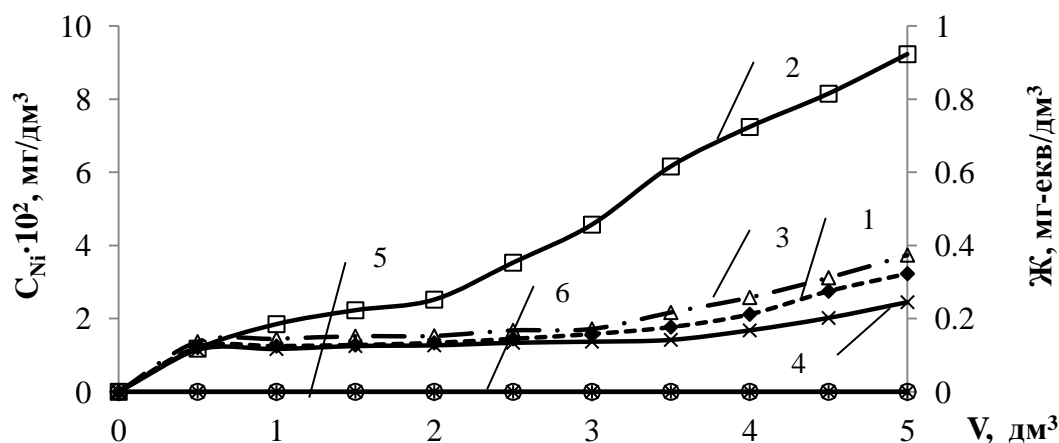


Рис. 3.45 – Залежність концентрації іонів нікелю (1; 2; 3; 4) та жорсткості (5; 6) розчинів сульфату нікелю у водопровідній (C_{Ni}^{2+} , мг/дм³: 1,515 (1; 5); 1,435 (3; 6) Ж = 5,0 (5) та 5,50 (6) мг-екв/дм³) та дистильованій (C_{Ni}^{2+} , мг/дм³: 1,425 (2); 1,225 (4)) воді від пропущених об'ємів розчинів через катіоніт КУ-2-8 ($V_i = 20$ см³) в Na⁺- (1; 2; 5) та H⁺-формі (3; 4; 6) (ОДЄ₁ = 374 мг/дм³; ОДЄ₂ = 344,5 мг/дм³; ОДЄ₃ = 353,5 мг/дм³; ОДЄ₄ = 302,5 мг/дм³; ОДЄ₅ = 1250 мг-екв/дм³; ОДЄ₆ = 1375 мг-екв/дм³)

При використанні катіоніту в Na^+ -формі залишкові вихідні концентрації нікелю сягають $12,1 - 32,3 \text{ мкг/дм}^3$ при сорбції з водопровідної води та $11,8 - 92,3 \text{ мкг/дм}^3$ при сорбції із дистильованої води. В разі використання катіоніту в кислій формі залишкові вихідні концентрації іонів нікелю у водопровідній воді були на рівні $13,7 - 37,4 \text{ мкг/дм}^3$ та $11,5 - 24,5$ у дистильованій воді.

Якщо у Na^+ -формі ефективність вилучення кадмію і нікелю була майже однаковою, то при використанні катіоніту в кислій формі залишкові концентрації іонів кадмію були майже на порядок нижчі, ніж концентрації іонів нікелю.

Крім того, ефективність вилучення нікелю із водопровідної води практично не залежить від форми іоніту (рис. 3.46).

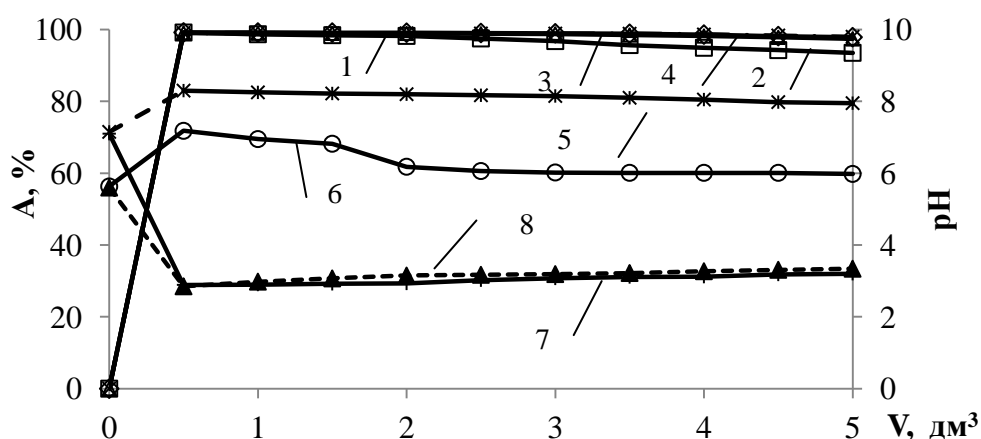


Рис. 3.46 – Залежність ступеню вилучення іонів нікелю (1; 2; 3; 4) та pH середовища (5; 6; 7; 8) від пропущеного об'єму розчинів нікелю у водопровідній (Ж = $5,0$ та $5,50 \text{ мг-екв/дм}^3$) ($C_{\text{Ni}^{2+}} = 1,515$ (1; 5); $1,435$ (3; 7) мг/дм^3) та дистильованій воді ($C_{\text{Ni}^{2+}} = 1,425$ (2; 6); $1,225$ (4; 8) мг/дм^3) через катіоніт КУ-2-8 в Na^+ - (1; 2; 5; 6) та H^+ - формі (3; 4; 7; 8) ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

Мало підвищується ефективність вилучення іонів нікелю із дистильованої води при переході від іоніту в Na^+ -формі до іоніту в кислій формі. Іще однією особливістю процесу сорбції іонів нікелю з водопровідної води є повне вилучення іонів твердості при заповненні ємності катіоніту приблизно на 50 %. В даному випадку при проведенні трилонометричного аналізу залишків іонів твердості у воді не було зафіксовано. У всіх попередніх випадках слідові концентрації іонів жорсткості зафіксовані хоча б на рівні тисячних мг-екв/дм^3 .

При використанні іоніту в Na^+ -формі рН середовища у водопровідній воді зростає до 8,0 – 8,30, у дистильованій воді даний показник був на рівні 6 – 7. Певне підлужнення у водопровідній воді відбувається за рахунок обміну іонів твердості на іони натрію, а гідрокарбонати натрію гідролізуються, у більшій мірі, як гідрокарбонати кальцію та магнію. Це і спричиняє певне підлужнення води. При використанні катіоніту в кислій формі рН середовища знижується до 2,9 – 3,34 як у водопровідній, так і дистильованій воді за рахунок десорбції протонів з іоніту.

Високу ефективність вилучення іонів нікелю забезпечував слабокислотний катіоніт DOWEX MAC-3 при використанні як в кислій, так і Na^+ -формі при очищенні розчинів нікелю як у водопровідній, так і у дистильованій воді (рис. 3.47, 3.48).

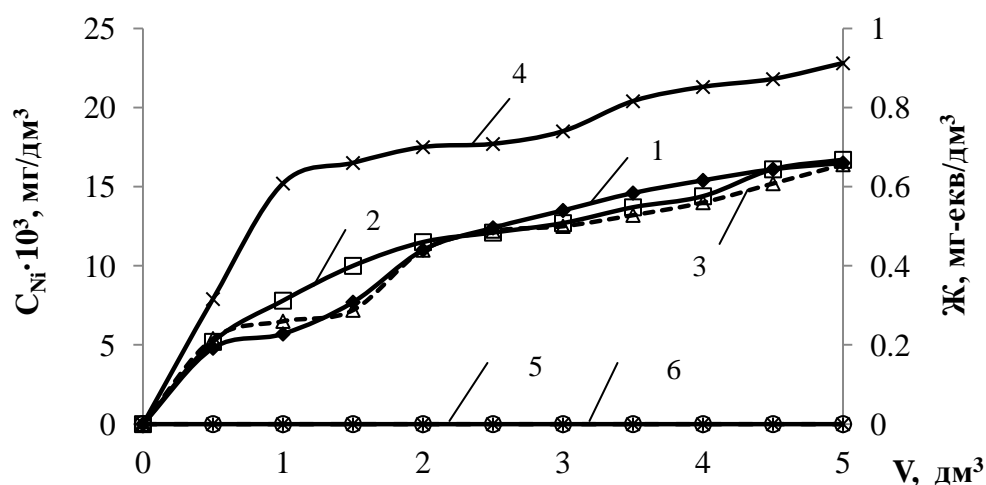


Рис. 3.47 – Залежність концентрації іонів нікелю (1; 2; 3; 4) та жорсткості (5; 6) розчинів сульфату нікелю у водопровідній ($C_{\text{Ni}^{2+}}$, мг/дм³: 1,600 (1; 5); 1,595 (3; 6); Ж = 4,92 (5) та 4,80 (6) мг-екв/дм³) та дистильованій ($C_{\text{Ni}^{2+}}$, мг/дм³: 1,598 (2; 4)) воді від пропущених об'ємів розчинів через катіоніт DOWEX MAC-3 ($V_i = 20$ см³) в Na^+ - (1; 2; 5) та H^+ -формі (3; 4; 6) ($\text{ОДЄ}_1 = 397$ мг/дм³; $\text{ОДЄ}_2 = 396,5$ мг/дм³; $\text{ОДЄ}_3 = 396$ мг/дм³; $\text{ОДЄ}_4 = 395$ мг/дм³; $\text{ОДЄ}_5 = 1230$ мг-екв/дм³; $\text{ОДЄ}_6 = 1200$ мг-екв/дм³)

У всіх випадках залишкові вихідні концентрації нікелю у воді сягали 5 – 16 мкг/дм³. Лише при використанні катіоніту в кислій формі при вилученні іонів нікелю із дистильованої води вихідні концентрації нікелю сягали 8 –

23 мг/дм³. Це може бути пов'язано із підкисленням розчину при сорбції іонів нікелю та із частковим переходом карбоксильних груп із дисоційованого в асоційований стан. Хоча, по суті, різниця у вихідних концентраціях нікелю в очищеній воді в даному випадку настільки незначна, що складно робити якісь суттєві висновки.

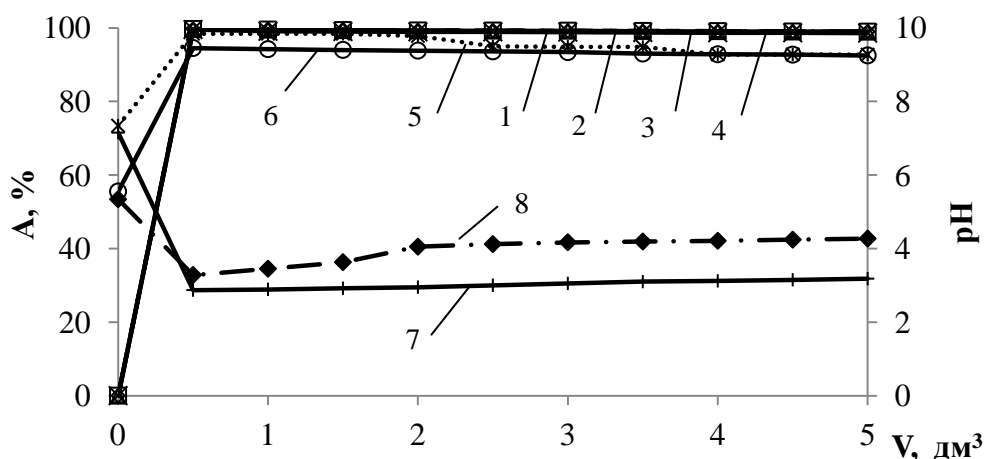


Рис. 3.48 – Залежність ступеню вилучення іонів нікелю (1; 2; 3; 4) та pH середовища (5; 6; 7; 8) від пропущеного об'єму рідини нікелю у водопровідній ($J = 4,92$ та $4,80$ мг-екв/дм³) ($C_{\text{Ni}^{2+}} = 1,600$ (1; 5); $1,595$ (3; 7) мг/дм³) та дистильованій воді ($C_{\text{Ni}^{2+}} = 1,598$ (2; 4; 6; 8) мг/дм³) через катіоніт DOWEX MAC-3 в Na^+ - (1; 2; 5; 6) та H^+ - формі (3; 4; 7; 8) ($V_i = 20$ см³)

В усіх випадках ступінь вилучення іонів нікелю сягав 98,57 – 98,97 % в останніх пробах і 99,51 – 99,70 % в перших пробах очищеної води відповідно.

Слід відмітити, що при фільтруванні 5 дм³ води через фільтр змішаної дії (20 см³ КУ-2-8 в H^+ -формі та 30 см³ АВ-17-8 в OH^- -формі) було досягнуто повного вилучення з води як іонів нікелю, так і іонів жорсткості. Концентрація нікелю у водопровідній воді з твердістю 5,2 мг-екв/дм³ була на рівні 0,1410 мг/дм³.

Важливим аспектом у іонообмінних процесах вилучення іонів важких металів є не лише сорбція їх на іонітах, але і регенерація іонітів при переведенні їх в Na^+ - або H^+ -форму.

Так як при проведенні аналізу металів у воді методом інверсійної хронопотенціометрії головним чином використовуються солянокислі розчини, то і регенерацію проводили розчинами соляної кислоти.

Як видно із рис. 3.49, катіони нікелю досить ефективно десорбуються із катіонітів розчином 4 М НСІ. Так, при сорбції всього 6,05 – 7,93 мг нікелю на 20 см³ катіоніту ступінь десорбції для КУ-2-8 сягав 95,2 – 96,2 %, для DOWEX MAC-3 – 96,14 – 98,64 %.

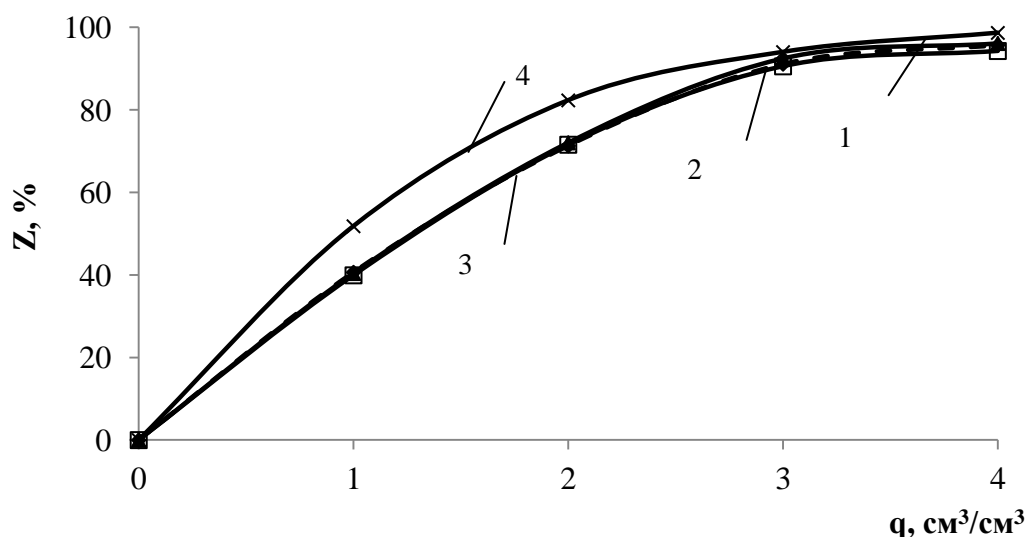


Рис. 3.49 – Залежність ступеню десорбції іонів нікелю з катіонітів КУ-2-8 (1; 2) та DOWEX MAC-3 (3; 4) від питомої витрати розчину 4 М НСІ (см³/см³) при масі сорбованих іонів (мг) на 20 см³ іоніту: 6,89 (1); 6,05 (2); 7,93 (3); 7,90 (4)

Досить ефективно вимивались іони нікелю із катіонітів, де крім них були сорбовані іони твердості. При цьому ємність по іонах твердості сягала 1200 – 1375 мг-екв/дм³, а по іонах нікелю всього 10,3 – 13,5 мг-екв/дм³ або 0,35 – 0,39 мг/см³. Це стосується як катіоніту DOWEX MAC-3, так і КУ-2-8, в тому числі і у фільтрі змішаної дії (рис. 3.50).

Для DOWEX MAC-3 ступінь десорбції сягав 98,74 – 98,93 %, для КУ-2-8 – 96,18 %, для КУ-2-8 у фільтрі змішаної дії – 95,24 %.

В цілому, із приведених результатів можна зробити висновок, що іонний обмін цілком придатний для концентрування іонів нікелю із розведених розчинів для підвищення точності визначення його концентрації у воді.

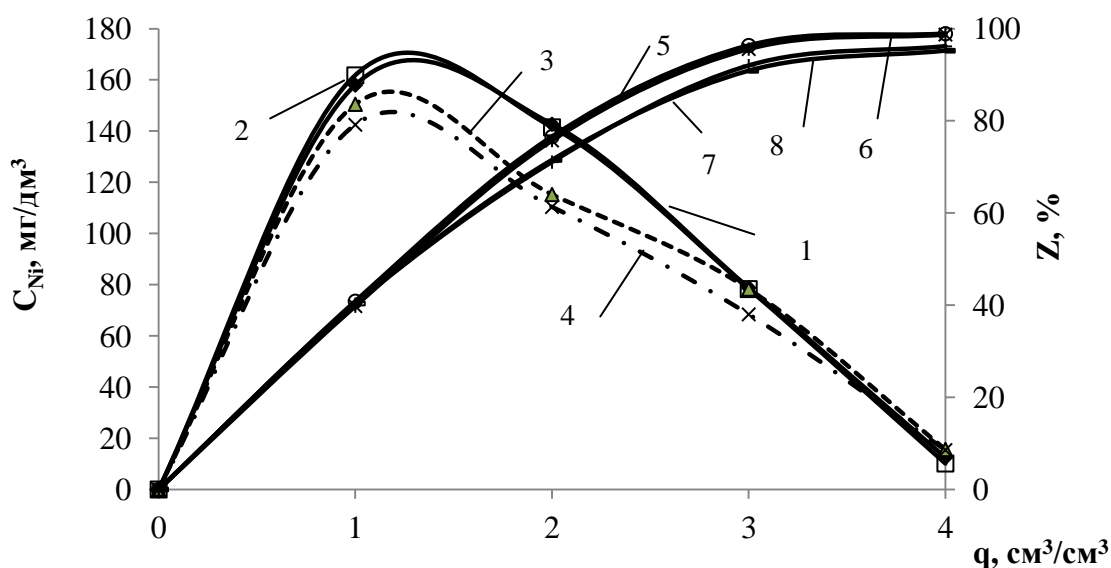


Рис. 3.50 – Залежність вихідної концентрації іонів нікелю (1; 2; 3; 4) та ступеню їх десорбції (5; 6; 7; 8) із катіонітів DOWEX MAC-3 (1; 2; 5; 6), КУ-2-8 (3; 7) та фільтру змішаної дії (4; 8) в Ca^{2+} -, Mg^{2+} -, Ni^{2+} -формі при масі сорбованих іонів нікелю: 7,94 мг (1; 5); 7,92 мг (2; 6); 7,48 мг (3; 7) та 7,07 мг (4; 8) в 20 см³ іоніту від питомої витрати розчину 4М HCl (см³/см³)

Висновки до розділу 3

1. Запропоновані надійні та перспективні методи концентрування і контролю низьких концентрацій іонів важких металів у водних розчинах в процесах пробопідготовки.

2. Показано, що ефективність іонообмінного вилучення іонів міді з води на катіонітах КУ-2-8 та DOWEX-МАК-3 залежить від концентрації її у розчинах, форми іоніту та об'єму розчину. Вивчено процеси десорбції іонів міді з іонітів розчинами соляної кислоти та хлористого натрію. Показано, що ступінь десорбції катіонів зростає із підвищенням кислотності розчинів.

3. Досліджено, що при сорбції іонів міді та свинцю із сильно розведених розчинів ефективність сорбції залежить від концентрації іонів важких металів у розчині. Так, концентрування розчинів іонів міді на катіонітах можливе при її концентрації до 1 мкг/дм³, а концентрування розчинів свинцю – при використанні слабокислотного катіоніту. Десорбцію іонів міді проводили розчинами соляної кислоти, при цьому концентрація іонів міді в

регенераційних розчинах зростає на 3 – 4 порядки, в той час як десорбція іонів свинцю проходила неефективно при питомій витраті кислоти $5 \text{ см}^3/\text{см}^3$.

4. Встановлено, що при використанні фільтрів змішаної дії ефективність вилучення розчинів сульфату міді, цинку, кадмію та нікелю залежить від концентрації розчинів та об'єму іоніту. При цьому вдалось знизити концентрацію іонів міді до $0,053 \text{ мкг/дм}^3$ при вихідній її концентрації $0,144 \text{ мг/дм}^3$ та досягти повного вилучення іонів цинку, кадмію та нікелю. Після регенерації фільтру змішаної дії розчинами соляної кислоти вдалось підвищити концентрацію іонів важких металів на 1 – 2 порядки.

5. Встановлено, що при вилученні іонів цинку, кадмію та нікелю із розведених розчинів при використанні сильно- та слабокислотних катіонітів, їх селективність була вищою по іонах кадмію.

6. Показано, що ступінь вилучення іонів цинку, кадмію та нікелю залежить від форми іоніту. Вивчено ефективність десорбції іонів важких металів розчинами 2 М та 4 М соляної кислоти та розчином 2 М хлориду амонію.

РОЗДІЛ 4

ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ БАРОМЕМБРАННИХ МЕТОДІВ ПРИ ОЧИЩЕННІ ВОДИ ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Забруднення природних та стічних вод важкими металами є однією з головних проблем у всьому світі і потребує уваги, оскільки важкі метали, що перевищують допустимий діапазон концентрацій, загрожують як рослинному, тваринному життю, так і людині. У багатьох випадках при моніторингу водних об'єктів використовуються недостатньо точні методи і прилади контролю для того, щоб оцінити справжній стан водойм. Крім того, майже не враховується зростання концентрації важких металів у воді при евтрофікації водойм.

На сьогоднішній день досить широко застосовують фізико-хімічні методи вилучення важких металів із природних та стічних вод. Особливу увагу приділяють наступним процесам: хімічне осадження, іонний обмін, адсорбція, мембранна фільтрація, електродіаліз та інші [232]. Проте дані методи є енергозатратними, тривалими з обмеженим застосуванням, характеризуються низькою селективністю та супроводжуються утворенням відходів, які важко утилізувати.

З огляду на високий рівень токсичності важких металів, на сьогодні актуальною є проблема створення процесів глибокого очищення води від іонів важких металів. Це стосується як водопідготовки, так і очищення стічних вод. Крім того, дуже важливим є створення ефективних процесів концентрування сильно розведених розчинів іонів важких металів для підвищення точності їх визначення доступними методами аналізу.

Саме тому найбільшу увагу приділяють мембранним методам фільтрації. Перевагою застосування баромембранного очищення є використання напівпроникної мембрани, яка дозволяє пропускати розчинник та затримувати іони металів [233].

Отже, в даному розділі для вирішення проблеми глибокого очищення води від іонів важких металів була розглянута можливість комбінувати застосування комплексонів в поєднанні з баромембранними методами, що суттєво під-

вищує селективність розділення, а також використовувати воду, попередньо очищену іонним обміном.

4.1 Вилучення іонів важких та кольорових металів методом нанофільтрування

Для концентрування мікрокомпонентів у водних розчинах використовують різні методи: екстракція, осадження і співосадження, сорбція, флотація, кристалізація, електрохімічні та дистиляційні методи. Проте більшість із цих методів вимагають великих трудовитрат і використання токсичних екстрагентів. Найбільш простим і поширеним методом концентрування неорганічних сполук є метод дистиляції. Проте в процесі упарювання розчинів із низькими концентраціями по іонах металів вони частково летять з водяною парою, що призводить до значного зростання похибки досліду.

При використанні зворотнього осмосу значна частина концентрату знаходиться в комунікаціях установки, частина металів сорбується мембраною, що ускладнює можливість встановити кількісні співвідношення вмісту металів в розчинах, концентратах і перміатах. Крім того, осмотичне концентрування металів передбачає використання тиску $> 5 - 10$ бар. Найбільш простим і надійним методом є нанофільтрація, де в ячейці просто розділяється вихідний розчин на перміат і концентрат [234]. На прикладі іонів жорсткості було показано, що селективність нанофільтраційної мембрани ОПМН-П невисока і змінюється в межах від 50 % до 87 % в залежності від рН середовища. У слабокислих розчинах селективність мембрани нижче [235]. Однак використання комплексонів дозволяє істотно підвищити ефективність виділення металів з водних розчинів навіть у процесах ультрафільтрації [236].

Результати по визначенню продуктивності мембрани ОПМН-П в залежності від робочого тиску і ступеня відбору перміату наведені на рис. 4.1. В даному випадку продуктивність залежить від робочого тиску і практично не залежить від ступеня відбору перміату і концентрації солі металу. Пояснюється

це дуже низькою концентрацією солі, а значить і, відповідно, дуже низьким осмотичним тиском, який мізерно малий при концентраціях 0,1 – 1,0 мг/дм³.

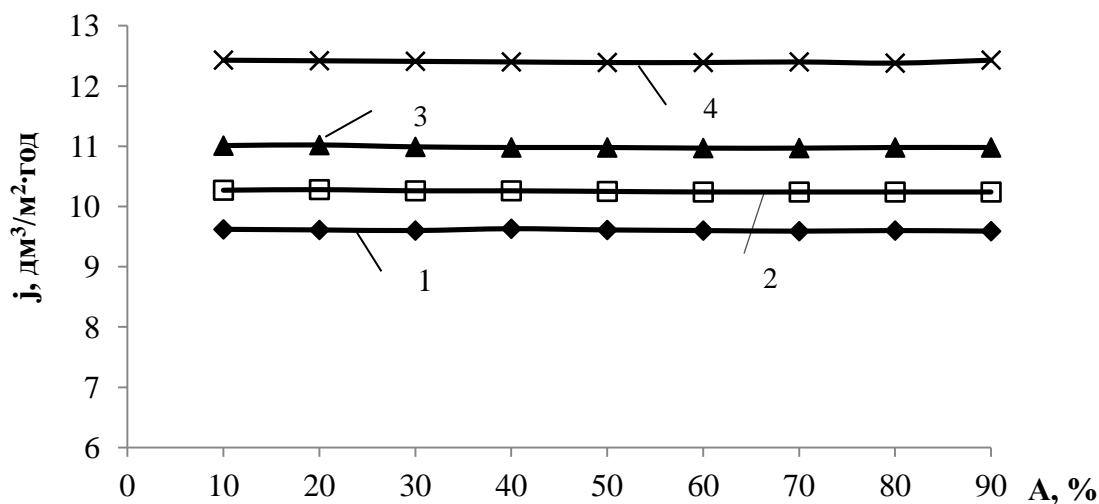


Рис. 4.1 – Залежність продуктивності мембрани ОПМН-П від ступеню відбору перміату при фільтруванні розчинів сульфату кадмію з концентрацією 0,125 мг/дм³ по Cd²⁺ при тиску, МПа: 0,15 (1); 0,22 (2); 0,3 (3); 0,4 (4)

Результати по залежності концентрації іонів металів та селективності мембрани ОПМН-П від ступеня відбору перміату наведені на рис. 4.2 та 4.3 [4, 5].

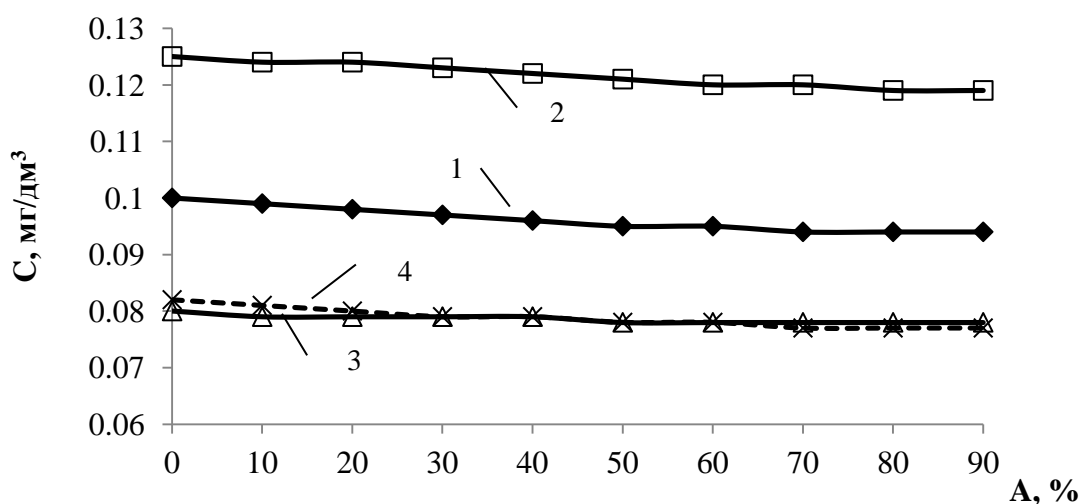


Рис. 4.2 – Залежність концентрації іонів міді (1), кадмію (2), свинцю (3, 4) від ступеню відбору перміату (A) при фільтруванні розчинів через мембрану ОПМН-П при робочому тиску 0,3 МПа при рН 2,66 (3); 6,20 (1; 2; 4) ($C_{K1(Cu^{2+})} = 0,154$ мг/дм³; $C_{K2(Cd^{2+})} = 0,131$ мг/дм³; $C_{K3(Pb^{2+})} = 0,084$ мг/дм³; $C_{K4(Pb^{2+})} = 0,091$ мг/дм³)

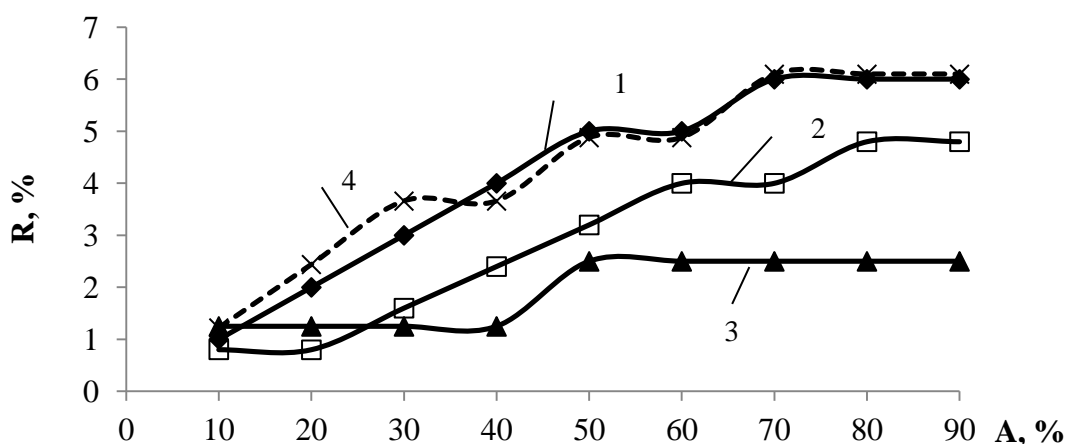


Рис. 4.3 – Залежність селективності мембрани ОПМН-П при очищенні розчинів сульфатів міді (1), кадмію (2), свинцю (3, 4) в дистильованій воді при вихідних концентраціях іонів, мг/дм³: Cu – 0,100 (1), Cd – 0,125 (2), Pb – 0,080 (3), 0,082 (4) при рН 2,66 (3) и 6,20 (1; 2; 4)

4.1.1 Вилучення іонів міді нанофільтруванням при використанні комплексонів

Селективність мембрани суттєво зростає при використанні комплексонів.

Так, при використанні Трилону Б при концентрації 0,005 Н селективність по іонах міді зростає до 69 – 77 % на перших стадіях фільтрування і знижується до 47,9 – 47,5 % при збільшенні ступеня відбору перміату до 90 % (рис. 4.4).

При використанні ОЕДФК з концентрацією 50 мг/дм³ селективність досягає 100 % протягом всього фільтрування із вихідними концентраціями іонів міді $1,85 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³ і $1,00 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³. При цьому при концентрації іонів міді $1,85 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³ та ступені відбору перміату 90 % мідь в фільтраті відсутня повністю, а її вміст в концентраті досяг $1,55 \cdot 10^{-2}$ мг/дм³ при розрахунковій кількості $1,85 \cdot 10^{-2}$ мг/дм³. Користуючись алгоритмом розрахунків, приведених у розділі 2, визначили загальну абсолютну похибку вимірювання вмісту міді в концентраті, що при цьому досягла $0,303 \cdot 10^{-2}$ мг/дм³, відносна – 19,8 %.

При вихідній концентрації Cu^{2+} , що складає $1,00 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³, вміст міді в концентраті був $1,07 \cdot 10^{-4}$ мг/дм³ при розрахунковому значенні $1,00 \cdot 10^{-4}$ мг/дм³. При цьому абсолютна похибка склала всього $7 \cdot 10^{-6}$ мг/дм³, а відносна – 7 %.

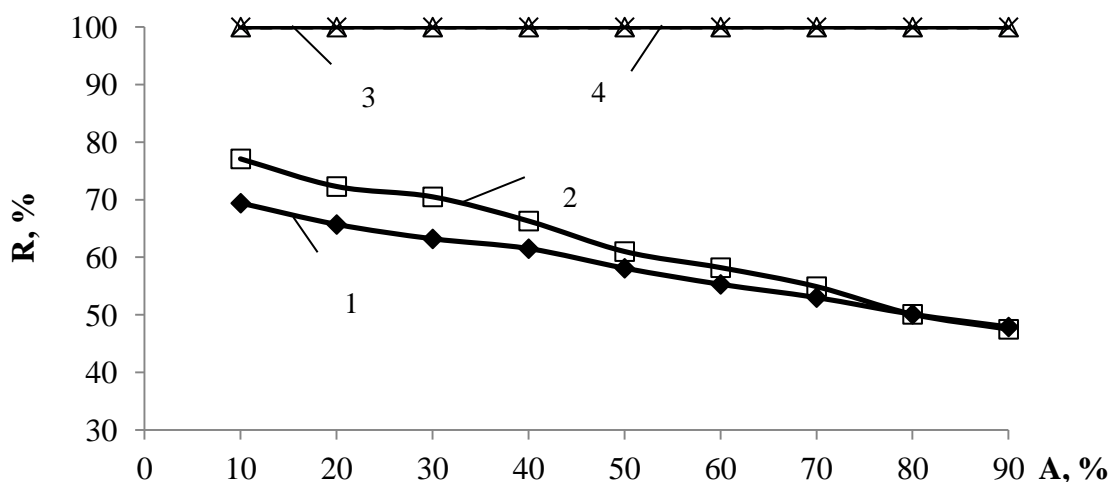


Рис. 4.4 – Залежність селективності мембрани ОПМН-П від ступеню відбору перміату (А) при фільтруванні розчину іонів міді (1 – 4) при початковій концентрації, мг/дм^3 : $1,059 \cdot 10^{-1}$ (1); $8,400 \cdot 10^{-2}$ (2); $1,850 \cdot 10^{-3}$ (3); $1,000 \cdot 10^{-5}$ (4) при використанні комплексонів: 0,005 Н трилона Б (1; 2) і ОЕДФК (3; 4) з концентрацією 50 мг/дм^3 при $\text{pH} = 6,27$

При використанні в якості комплексона нітрилтриметиленфосфонової кислоти (НТМФК) в концентраціях від 10 до 50 мг/дм^3 при концентраціях міді $10^{-3} - 10^{-7} \text{ мг/дм}^3$ було досягнуто повного виділення міді з води при концентраціях НТМФК $25 - 50 \text{ мг/дм}^3$. При вмісті НТМФК 10 мг/дм^3 селективність по міді досягла 26 % (рис. 4.5).

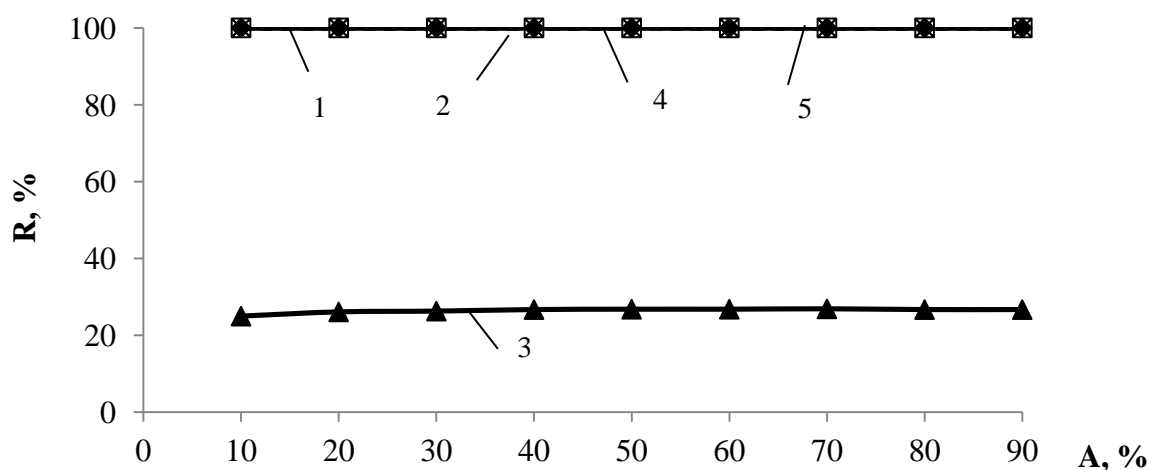


Рис. 4.5 – Залежність селективності мембрани ОПМН-П від ступеню відбору перміату при очищенні розчинів сульфату міді в дистильованій воді при вихідних концентраціях іонів міді, мг/дм^3 : $1,5 \cdot 10^{-3}$ (1); $1,16 \cdot 10^{-3}$ (2; 3), $1,0 \cdot 10^{-5}$ (4); $1,0 \cdot 10^{-7}$ (5) при використанні комплексона НТМФК із концентраціями, мг/дм^3 : 10 (3); 25 (2); 50 (1; 4; 5) при $\text{pH} = 6,53$

Для концентрації міді $1,5 \cdot 10^{-3}$, $1,16 \cdot 10^{-3}$ вміст міді в концентраті становив, відповідно (криві 1 – 3), 0,0150; 0,0115 і 0,0039 мг/дм³. При цьому значення абсолютної (Δx) і відносної (δ) похибки у перших двох випадках склало 0,002 мг і 13 %; 0,0001 мг і 0,9 %. Третє значення виміряної концентрації співпадає з розрахунковим. Для концентрації $1,5 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³ $\Delta x = 1 \cdot 10^{-6}$ мг, $\delta = 0,99$ %, для концентрації $1 \cdot 10^{-7}$ мг/дм³ $\Delta x = 9 \cdot 10^{-8}$ мг, $\delta = 1,0$ %.

Цікаві результати отримали при концентруванні іонів міді з водопровідної води (рис. 4.6).

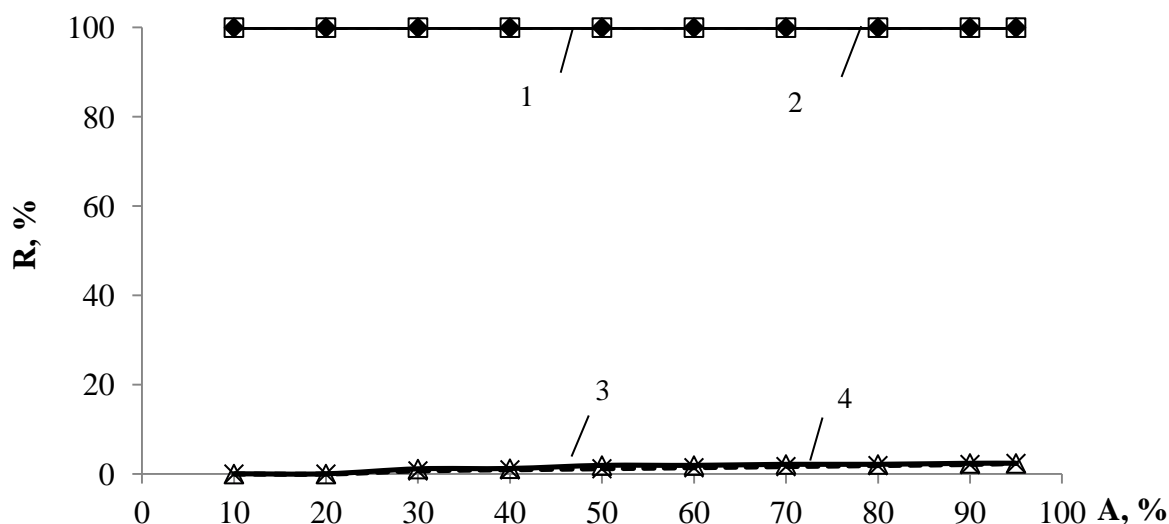


Рис. 4.6 – Залежність селективності мембрани ОПМН-П по іонах міді (1; 2) і іонах жорсткості (3; 4) розчину сульфату міді в водопровідній воді ($J = 4,2$ мг-екв/дм³) від ступеня відбору перміату при початковій концентрації міді $1,0 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³ (1; 3) і $2,7 \cdot 10^{-8}$ мг/дм³ (2; 4) при використанні НТМФК з концентрацією 50 мг/дм³ при рН = 6,1 (1; 3) і 6,27 (2; 4) ($C_{K1} = 0,19$ мг/дм³; $C_{K2} = 5,5 \cdot 10^{-7}$ мг/дм³)

В цьому випадку при концентрації НТМФК 50 мг/дм³ досягнуто повного виділення міді при вихідних концентраціях $1 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³ і $2,7 \cdot 10^{-8}$ мг/дм³ при селективності по іонах жорсткості 2,38 %. Відзначено зниження жорсткості всього з 4,2 до 4,1 мг-екв/дм³.

Це говорить про те, що НТМФК утворює стійкі моноядерні хелатні структури з катіонами Ca^{2+} і Mg^{2+} , які проходять через нанofільтраційну мембрану. У той же час іони міді з молекулами НТМФК утворюють поліядерні комплекси

за рахунок утворення між іонами металів як іонних зв'язків, так і координаційних зв'язків за рахунок d-орбіталей атомів фосфору і d-електронів металу. Поліядерні комплекси є досить великими і ефективно затримуються мембраною, забезпечуючи повне виділення іонів міді з води.

При цьому при концентрації міді $1 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³ і ступеня відбору перміату 95 % вміст міді в концентраті зріс до $1,9 \cdot 10^{-2}$ мг/дм³ при розрахунковій кількості $2,0 \cdot 10^{-2}$ мг/дм³. В цьому випадку Δx склала $1,0 \cdot 10^{-3}$ мг, а $\delta = 5$ %. При концентрації міді $2,7 \cdot 10^{-8}$ мг/дм³ її вміст в концентраті становив $5,50 \cdot 10^{-7}$ мг/дм³ при $\Delta x = 1 \cdot 10^{-8}$ мг і $\delta = 1,9$ %.

Розрахункові значення вмісту міді в концентраті, в залежності від вихідної концентрації в розчині з урахуванням селективності мембрани, наведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Зміна концентрації іонів міді в концентраті в залежності від ступеня відбору перміату при фільтруванні розчинів сульфату міді з концентрацією $10^{-3} - 10^{-8}$ мг/дм³ в дистильованій (I – V) і водопровідній (VI – VII) воді при дозі НТМФК мг/дм³: 10 (III), 25 (II), 50 (I, IV – VII) через мембрану ОПМН-П

А, %	С _к , мг/дм ³						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
10	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$1,29 \cdot 10^{-3}$	$3,44 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-5}$	$1,11 \cdot 10^{-7}$	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-8}$
20	$1,88 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$3,86 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-7}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$3,38 \cdot 10^{-8}$
30	$2,14 \cdot 10^{-3}$	$1,66 \cdot 10^{-3}$	$4,44 \cdot 10^{-4}$	$1,42 \cdot 10^{-5}$	$1,42 \cdot 10^{-7}$	$1,42 \cdot 10^{-3}$	$3,85 \cdot 10^{-8}$
40	$2,50 \cdot 10^{-3}$	$1,93 \cdot 10^{-3}$	$5,17 \cdot 10^{-4}$	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$1,67 \cdot 10^{-7}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$4,51 \cdot 10^{-8}$
50	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$2,32 \cdot 10^{-3}$	$6,20 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-5}$	$2,00 \cdot 10^{-7}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$5,41 \cdot 10^{-8}$
60	$3,75 \cdot 10^{-3}$	$2,90 \cdot 10^{-3}$	$7,75 \cdot 10^{-4}$	$2,50 \cdot 10^{-5}$	$2,51 \cdot 10^{-7}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$	$6,76 \cdot 10^{-8}$
70	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$3,87 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$3,33 \cdot 10^{-5}$	$3,33 \cdot 10^{-7}$	$3,33 \cdot 10^{-3}$	$9,00 \cdot 10^{-8}$
80	$7,50 \cdot 10^{-3}$	$5,80 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-7}$	$5,01 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-7}$
90	$1,40 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$2,70 \cdot 10^{-7}$
95	-	-	-	-	$2,00 \cdot 10^{-6}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$	$5,40 \cdot 10^{-7}$

Як видно з таблиці, після фільтрування концентрація міді в концентраті зростає в 10 – 20 разів. Після випаровування концентрату або при збільшенні

об'єму вихідного розчину цей показник можна збільшити ще на 1 – 2 порядки [4, 5].

4.1.2 Застосування комплексонів при вилученні іонів кадмію та цинку нанофільтруванням

Як показали подальші дослідження, фосфонатні комплексони не є універсальними для інших важких металів. При очищенні води від кадмію крім Акватону, ДДТН, Трилону Б, використовували НТМФК і ОЕДФК.

Як видно з рис. 4.7, досить високу селективність забезпечував Трилон Б ($R = 94\%$). Менш ефективним було використання композиції Акватону і ДДТН і нульову селективність забезпечувала НТМФК. При цьому ОЕДФК навпаки забезпечувала повне утримання кадмію.

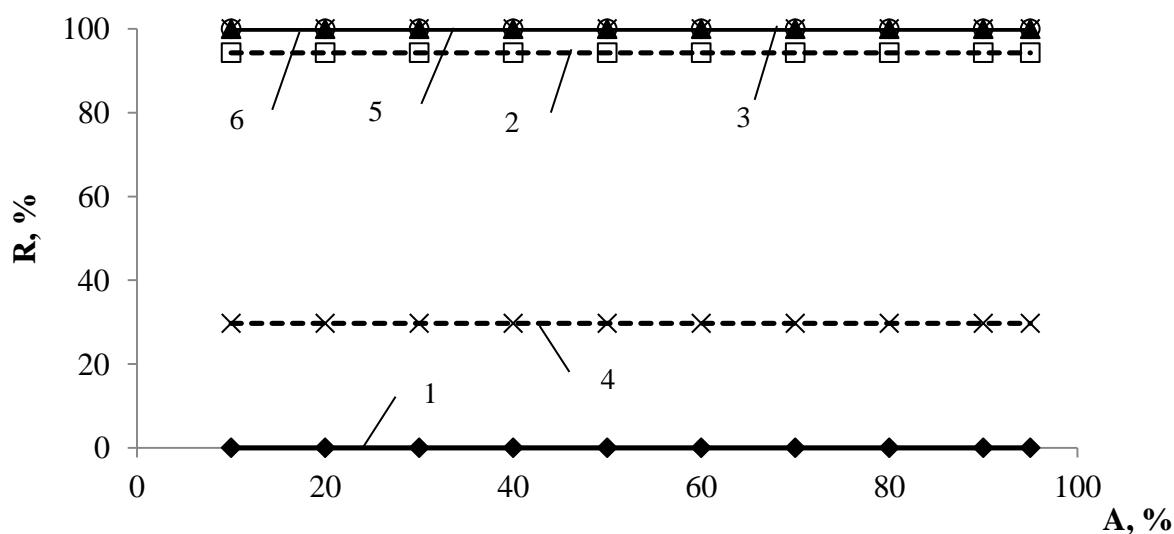


Рис. 4.7 – Залежність селективності мембрани ОПМН-П по іонах кадмію (1 – 6) від ступеня відбору перміату при очищенні розчину сульфату кадмію в дистильованій воді з концентрацією кадмію, мг/дм³: 0,125 (1), 0,100 (2; 3), 0,010 (4); 0,015 (5), $3,8 \cdot 10^{-6}$ (6) при використанні комплексонів НТМФК (50 мг/дм³) (1), Трилону Б (0,005 N) (2), ОЕДФК (50 мг/дм³) (3; 5; 6), Акватона (50 мг/дм³), ДДТН (20 мг/дм³) (4)

Дані про ефективність очищення води від іонів кадмію наведені в таблиці

4.2.

Таблиця 4.2 – Залежність ефективності очищення води від іонів кадмію при використанні мембрани ОПМН-П в залежності від вихідної концентрації іонів кадмію, типу і дози комплексона, який використовувався при ступені відбору перміату 95 %

№ пп	Комплексон, концентрація, мг/дм ³ (г-екв/дм ³)	рН	Концентрація кадмію, мг/дм ³				R, %
			Вихідна	В перміаті	В концентраті		
					Виміряна	Розрахункова	
1	НТМФК, 50	6,88	0,125	0,127	0,122	-	0,00
2	Акватон, 50 ДДТН, 20	6,46	0,01	7,4·10 ⁻³	0,148	0,140	29,7
3	Трилон Б, 0.005N	6,30	0,100	5,7·10 ⁻³	0,044	2,0	94,3
4	ОЕДФК, 50	6,75	0,100	0,00	1,98	2,0	100,0
5	ОЕДФК, 50	7,13	1,5·10 ⁻²	0,00	0,310	0,300	100,0
6	ОЕДФК, 50	6,21	3,8·10 ⁻⁶	0,00	6,0·10 ⁻⁵	5,8·10 ⁻⁵	100,0

Очевидно, що структура молекули НТМФК забезпечувала утворення мономерних комплексів, добре розчинних у воді, що призводило до зниження селективності мембрани.

Структура молекули ОЕДФК забезпечувала утворення полімерних комплексів, які добре затримувалися мембраною при фільтруванні розчину.

При концентрації кадмію 0,1 мг/дм³ вміст кадмію в концентраті досягає 1,98 мг/дм³. При порівнянні з розрахунковим значенням (2,00 мг/дм³) $\Delta x = 0,02$ мг/дм³, $\delta = 1$ %. При концентрації кадмію $1,5 \cdot 10^{-2}$ мг/дм³ $\Delta x = 0,01$ мг/дм³, $\delta = 3,3$ %, а при концентрації $3,8 \cdot 10^{-6}$ мг/дм³ $\Delta x = 2 \cdot 10^{-6}$ мг/дм³, $\delta = 3,45$ % [4, 5].

При використанні катіонних флокулянтів типу Polymín, Alcofix-169 та KlarAid PC1194 (рис. 4.8, 4.9) ефективність вилучення кадмію не перевищувала 93 %. При цьому останній флокулянт забезпечує зниження концентрації кадмію до 0,008 мг/дм³ (R = 92,63 %), Polymín до 0,032 мг/дм³ (R = 70,14 %), а Alcofix-169 до 0,0658 мг/дм³ (R = 39,35 %).

Із приведених результатів видно, що ефективність фосфонових кислот суттєво переважає ефективність поліамінних сполук при вилученні кадмію ме-

тодом нанофільтрування.

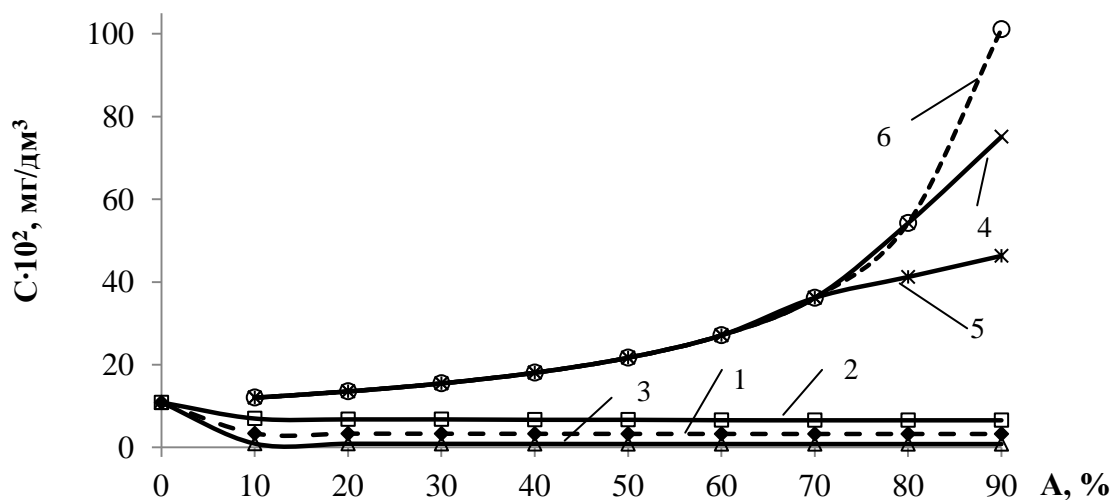


Рис. 4.8 – Залежність концентрації іонів кадмію в перміаті (1; 2; 3) та концентраті (4; 5; 6) від ступеня відбору перміату (A) при фільтруванні розчину сульфату кадмію в дистильованій воді з вихідною концентрацією кадмію 0,1085 мг/дм³ через мембрану ОПМН-П при використанні комплексонів Polymín (1; 4) (pH = 6.55), Alcofix-169 (2; 5) (pH = 6.02) та KlarAid PC1194 (3; 6) (pH = 8.11) при концентрації 50 мг/дм³

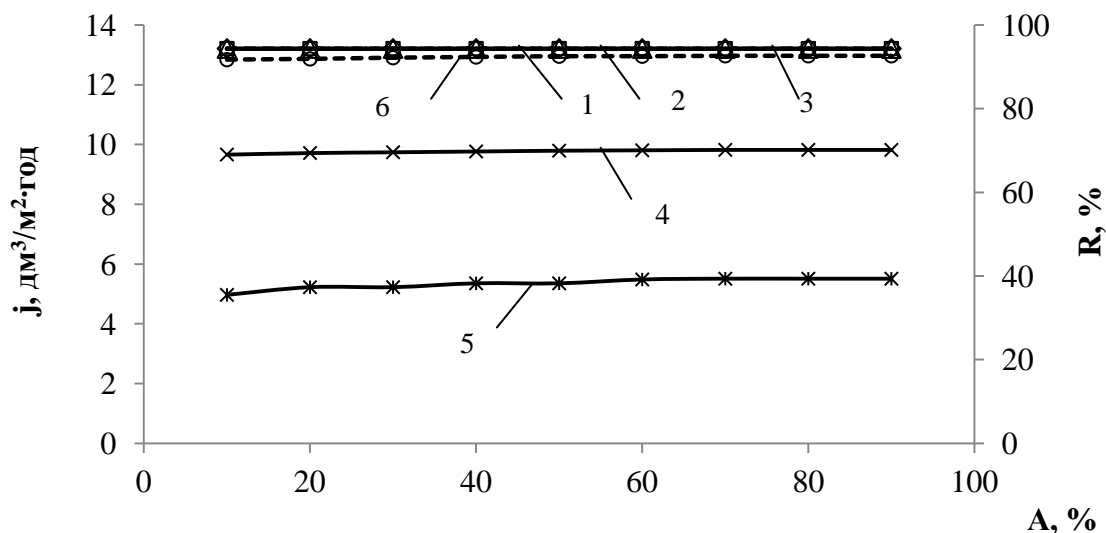


Рис. 4.9 – Залежність продуктивності (1; 2; 3) та селективності (4; 5; 6) мембрани ОПМН-П від ступеня відбору перміату при фільтруванні розчинів сульфату кадмію у дистильованій воді з вихідною концентрацією кадмію 0,01085 мг/дм³ (P = 0,4 МПа) при використанні полікатіонітів Polymín (1; 4), Alcofix-169 (2; 5) та KlarAid PC1194 (3; 6) (pH = 8.11) при концентрації 50 мг/дм³

ОЕДФК також забезпечувала високу ефективність при вилученні іонів цинку із дистильованої води (рис. 4.10).

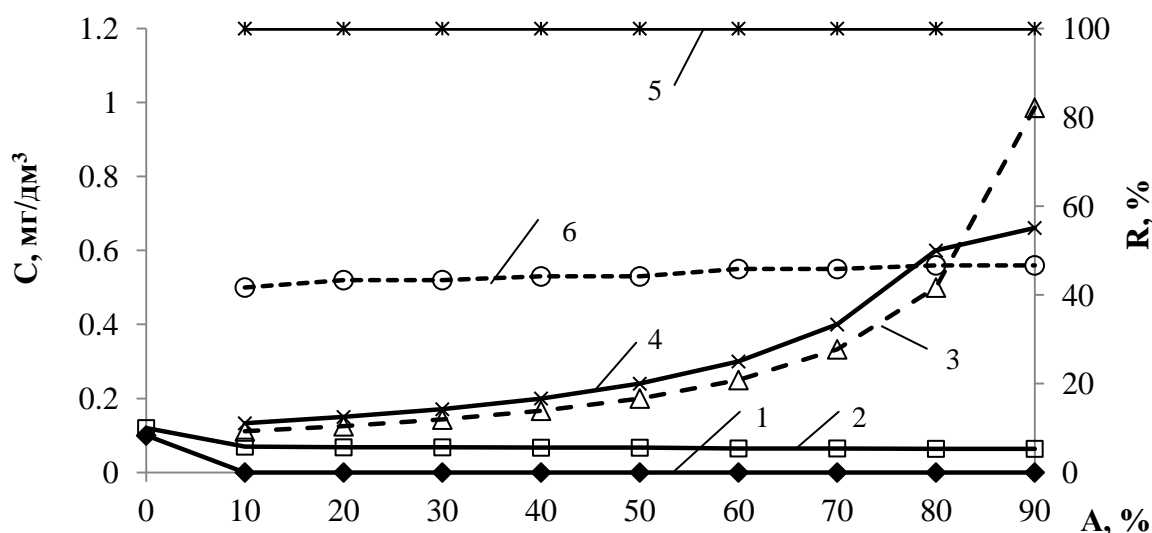


Рис. 4.10 – Залежність концентрації іонів цинку в перміаті (1; 2) та концентраті (3; 4) і селективності мембрани ОПМН-П (5; 6) від ступеня відбору перміату (А) при очищенні розчину сульфату цинку в дистильованій воді з концентрацією цинку, мг/дм³: 0,100 (1; 3), 0,120 (2; 4) при використанні комплексонів ОЕДФК (50 мг/дм³) (1; 3; 5) і НТМФК (50 мг/дм³) (2; 4; 6)

Фільтрування проводили при рН розчину 6,55 – 6,65. Як видно з рисунку, застосування ОЕДФК забезпечувало повне видалення іонів цинку з води ($R = 100\%$). При використанні НТМФК ступінь вилучення іонів цинку не перевищував 0,47 % при зниженні вмісту цинку у перміаті до 0,06372 мг/дм³.

Слід відмітити, що при використанні ОЕДФК, як комплексона, вміст цинку в концентраті сягав 0,986 мг/дм³, що дуже близько до розрахованої величини – 1 мг/дм³. У разі застосування НТМФК концентрація цинку в концентраті сягала 0,6614 мг/дм³ при розрахунковій концентрації 0,6265 мг/дм³.

При фільтруванні надрозведеного розчину сульфату цинку в дистильованій та бідистильованій воді (рис. 4.11) ($C_{Zn^{2+}} = 0,01$ мкг/дм³) при використанні комплексону ОЕДФК в концентрації 50 мг/дм³ було досягнуто повного вилучення іонів цинку з перміату з підвищенням вмісту цинку у концентраті до 0,2 мкг/дм³.

Після випаровування концентрату та розчинення залишку у 10 см³ 2 М НСІ отримали розчин з концентрацією іонів цинку 2,015 мкг/дм³ у дистилаті та 2,070 мкг/дм³ у бідистилаті, що дуже близько до розрахованих концентрацій цинку – 2,0 мкг/дм³.

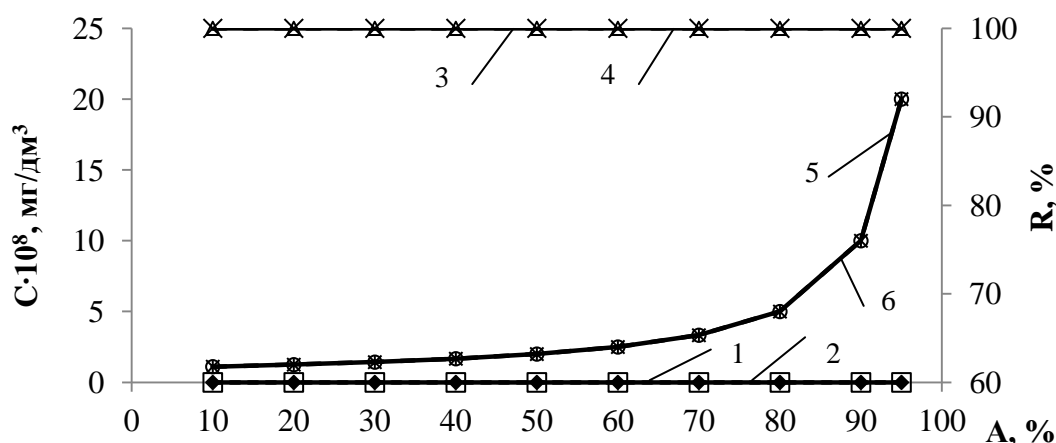


Рис. 4.11 – Залежність концентрації іонів цинку в перміаті (1; 2), концентрації (3; 4) і селективності мембрани ОПМН-П (5, 6) від ступеня відбору перміату (А) при фільтруванні розчину сульфату цинку в дистильованій (1; 3; 5) та бідистильованій (2; 4; 6) воді з вихідною концентрацією цинку $1.00 \cdot 10^{-8}$ мг/дм³ при використанні комплексона ОЕДФК (50 мг/дм³)

На відміну від нанофільтраційного вилучення іонів міді з води, коли в присутності комплексонів ОЕДФК та НТМФК іони міді практично повністю вилучались як із дистильованої, так і водопровідної води, у випадку вилучення іонів кадмію та цинку хороші результати отримано при вилученні іонів важких металів із дистильованої води і негативні при їх вилученні із водопровідної води.

Так, при вилученні іонів цинку з водопровідної води (табл. 4.3) було відмічено значне зниження продуктивності та селективності процесу по іонах цинку і підвищення селективності по іонах жорсткості, в порівнянні із процесами вилучення міді з дистильованої води.

Таблиця 4.3 – Залежність ефективності вилучення іонів цинку із водопровідної води ($J = 4,8$ мг-екв/дм³) від вихідної концентрації іонів цинку при фільтруванні через мембрану ОПМН-П при концентрації ОЕДФК 50 мг/дм³

№	$C_{Zn^{2+}}$, мг/дм ³			Ж, мг-екв/дм ³			R, %		j , дм ³ /м ² ·год	pH	
	поч.	перм.	конц.	поч.	перм.	конц.	Zn	Ж		поч.	перм.
1	$1 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$1,26 \cdot 10^{-3}$	4,80	2,65	6,03	45,0	44,79	2,654	6,54	6,25
2	$1 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$1,24 \cdot 10^{-4}$	4,80	2,76	6,30	11,0	42,50	3,185	6,07	5,85

Очевидно, що іони жорсткості, присутні у воді, заважають утворенню стабільних комплексів іонів цинку з ОЕДФК.

При підвищенні температури розчину до 30°C практично не змінилась селективність процесу по іонах цинку (рис. 4.12). Крім того, вона була низькою по іонах кадмію та на рівні 40 – 50 % по іонах жорсткості. В концентраті вміст іонів цинку, кадмію та іонів жорсткості зростає пропорційно їх вилученню з перміату (рис. 4.13).

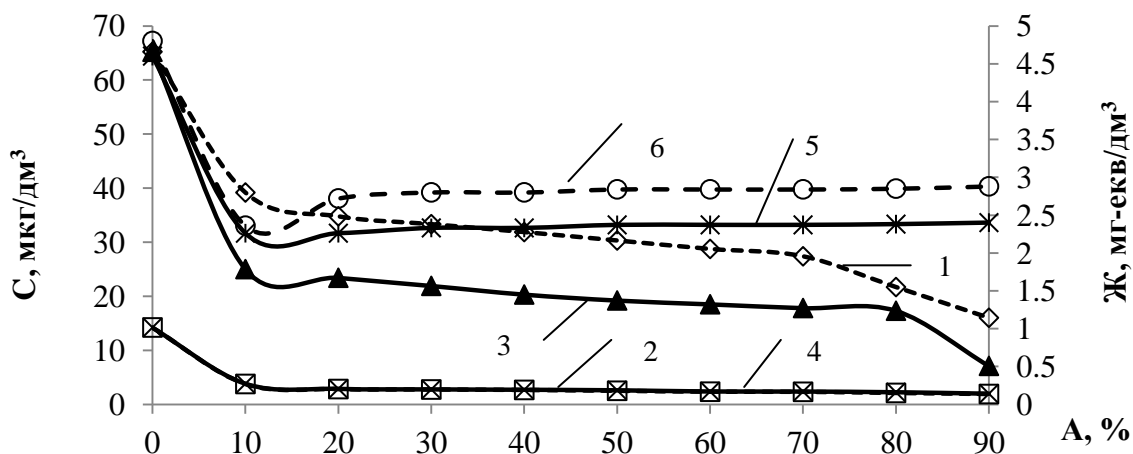


Рис. 4.12 – Залежність концентрації іонів цинку (1; 3), кадмію (2; 4) та іонів жорсткості (5; 6) від ступеня відбору перміату (А) при фільтруванні розчинів через мембрану ОПМН-П у водопровідній воді з вихідною концентрацією цинку 0,06521 (1; 3) ($pH = 6.71$, $Ж = 4,60$ мг-екв/дм³) та кадмію 0.0142 (2; 4) мг/дм³ ($pH = 6.68$, $Ж = 4,80$ мг-екв/дм³) ($P = 0,4$ МПа, $t_{\text{розчину}} = 30^{\circ}\text{C}$) при використанні комплексона ОЕДФК із концентрацією 50 мг/дм³

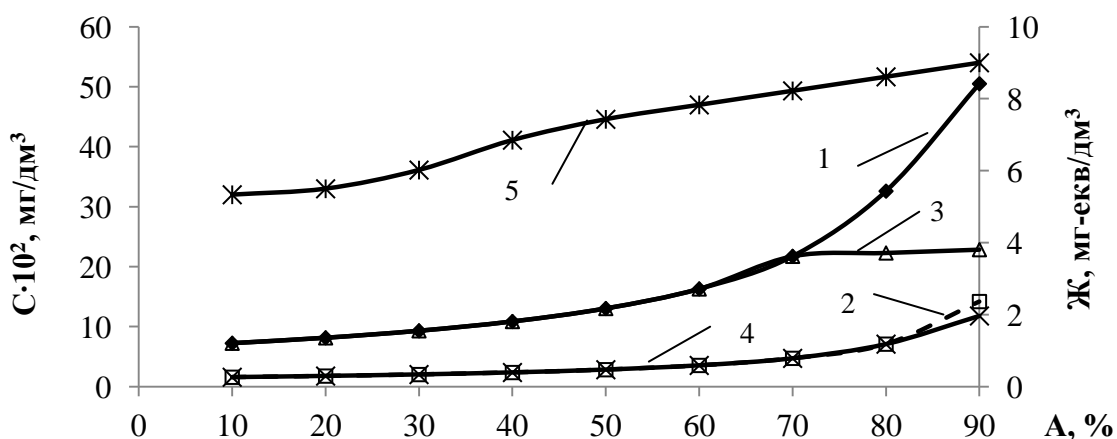


Рис. 4.13 – Залежність концентрації іонів цинку (1; 3), кадмію (2; 4) та іонів жорсткості (5) в концентраті від ступеню відбору перміату при фільтруванні розчинів через мембрану ОПМН-П з концентрацією цинку 0,06521 та кадмію 0.0142 мг/дм³ ($Ж = 4,80$ (3; 4; 5) мг-екв/дм³) ($P = 0,4$ МПа, $t_{\text{розчину}} = 30^{\circ}\text{C}$) при концентрації комплексона ОЕДФК 50 мг/дм³

Продуктивність мембрани була дещо нижчою, як при очищенні розчинів міді у водопровідній воді (рис. 4.14). При цьому селективність процесу найвищою була по кадмію (~70 – 86 %). По цинку селективність сягала 40 – 75 %, по іонах жорсткості, не дивлячись на їх високу концентрацію, селективність не перевищувала 51 %.

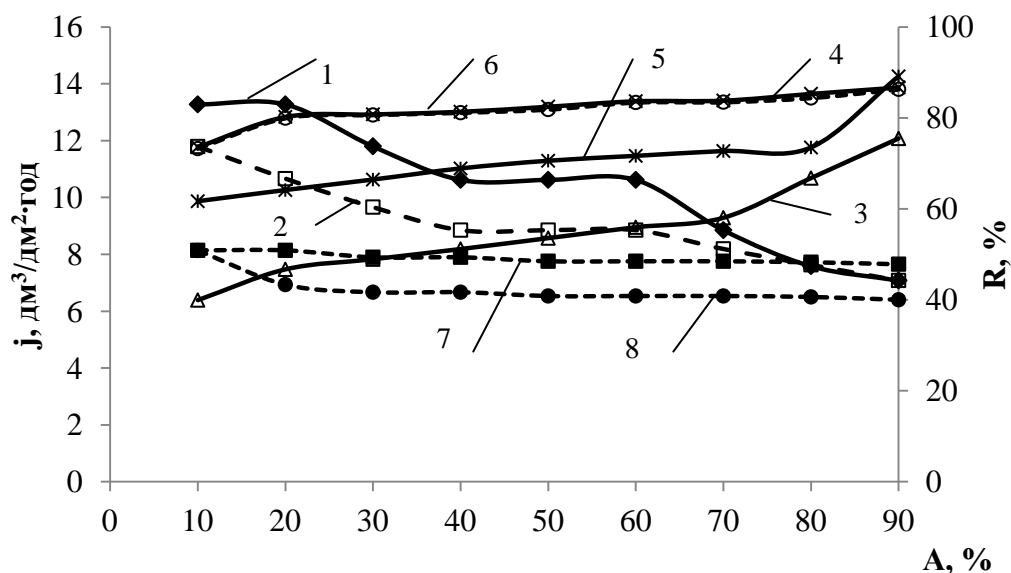


Рис. 4.14 – Залежність продуктивності (1; 2) та селективності по цинку (3; 5), кадмію (4; 6) та іонах жорсткості (7; 8) мембрани ОПМН-П від ступеня відбору перміату при фільтруванні розчинів сульфату цинку (1, 3; 5; 7) та кадмію (2, 4; 6; 8) у водопровідній воді ($J_{\text{поч}} = 4,60$ (1; 3; 4; 7) та $4,80$ (2; 5; 6; 8) мг-екв/дм³) з вихідною концентрацією цинку $0,06521$ та кадмію $0,0142$ мг/дм³ при концентрації ОЕДФК 50 мг/дм³

Для визначення впливу іонів, присутніх у водопровідній воді, на комплексотворення іонів цинку та кадмію з ОЕДФК та ефективність їх вилучення нанофільтруванням досліди проводили при використанні води, профільтрованої через катіоніт КУ-2-8 та фільтр змішаної дії (рис. 4.15, 4.16).

Як видно з рис. 4.15, при використанні натрійкатіонованої води селективність процесу при вилученні цинку сягала 80 %, а при вилученні кадмію – 95 – 96 %. Тобто, при пом'якшенні води, селективність нанофільтрування зростала, але вилучення іонів важких металів було не повним. При використанні деіонізованої води по обох металах було досягнуто селективності – 100 %.

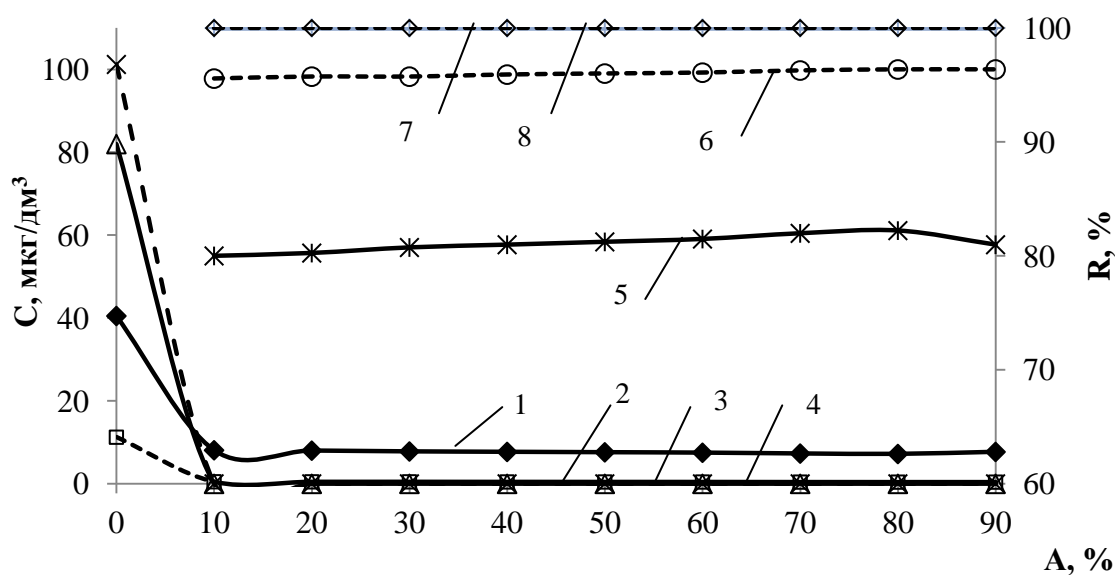


Рис. 4.15 – Залежність концентрації іонів цинку (1; 3) та кадмію (2; 4) в перміаті та селективності мембрани ОПМН-П (5; 6; 7; 8) від ступеня відбору перміату (A) при фільтруванні розчину сульфату цинку та кадмію після пропускання через катіоніт КУ-2-8 ((1; 2; 5; 6) ($\text{pH} = 8,46$, $\text{Ж} = 0 \text{ мг-екв/дм}^3$) та фільтра змішаної дії (3; 4; 7; 8) ($\text{pH} = 8.686$, $\text{Ж} = 0 \text{ мг-екв/дм}^3$) при використанні комплексона ОЕДФК (50 мг/дм^3)

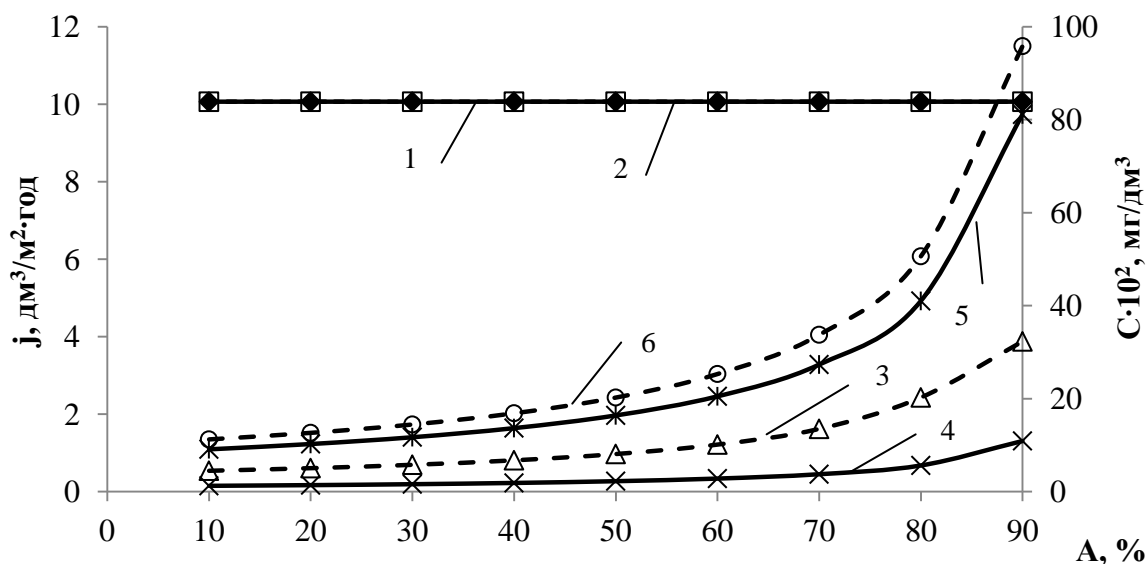


Рис. 4.16 – Залежність продуктивності процесу фільтрування (1; 2), концентрацій цинку (3; 5) та кадмію (4; 6) в концентраті від ступеня відбору перміату при фільтруванні через мембрану ОПМН-П ($P = 0,4 \text{ МПа}$) розчинів сульфату цинку та кадмію у натрієкатіонованій (1; 3; 4) та деіонізованій (2; 4; 6) воді при концентрації ОЕДФК 50 мг/дм^3

Продуктивність (рис. 4.16) була на рівні $10,06 \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$. Вміст металів у концентраті зростає у відповідності до ефективності їх видалення з перміату.

Так як пом'якшення води не забезпечило необхідної ефективності вилучення з неї іонів цинку та кадмію, було використано розчини даних металів у водопровідній воді, профільтрованій перед нанофільтруванням через високоосновний аніоніт АВ-17-8 в основній формі. При цьому з води були вилучені гідрокарбонати, хлориди та сульфати. Жорсткість, внаслідок пом'якшення, знизилась до 2,56 мг-екв/дм³. Результати приведено на рис. 4.17.

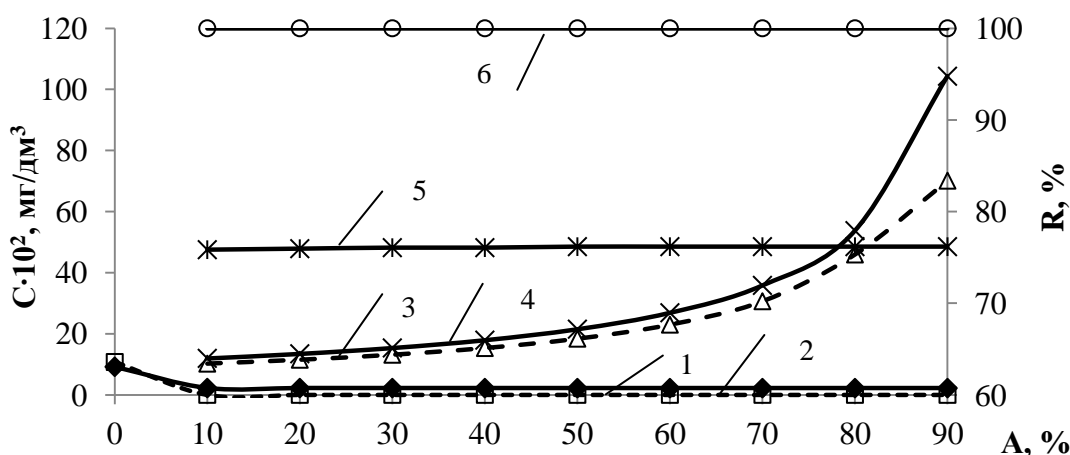


Рис. 4.17 – Залежність концентрації іонів цинку (1) та кадмію (2) в перміаті та іонів цинку (3) та кадмію (4) в концентраті, селективності мембрани ОПМН-П (5; 6) від ступеня відбору перміату (А) при фільтруванні розчинів з вихідною концентрацією цинку 0,09190 (1; 3; 5) та кадмію 0,1075 (2; 4; 6) мг/дм³ у водопровідній воді, профільтрованій через аніоніт АВ-17-8 (рН = 8,545, Ж = 2,56 мг-екв/дм³) (Р = 0,4 МПа,) при використанні комплексона ОЕДФК із концентрацією 50 мг/дм³

У даному випадку селективність процесу по іонах цинку досягла 76 %, а по іонах кадмію – 100 %. В концентраті концентрація кадмію досягла 1,043 мг/дм³ при розрахунковому значенні 1,075 мг/дм³. Відносна похибка – 2,98 %.

Очевидно, що ефективному комплексоутворенню кадмію з ОЕДФК перешкоджають головним чином гідрокарбонат аніони. Комплексоутворенню з іонами цинку, ймовірно, перешкоджають як гідрокарбонат аніони, так і іони жорсткості. Тому глибокого очищення води від іонів цинку можна досягти при використанні іонного обміну.

4.1.2.1 Математичний опис процесу вилучення іонів кадмію та цинку нанофільтруванням

В даному розділі були вивчені процеси очищення води від іонів цинку та кадмію із сильно розведених розчинів. Процес проводили шляхом фільтрування розчинів сульфату кадмію та цинку через мембрану ОПМН-П при тиску 0,4 МПа.

З метою підвищення продуктивності та селективності мембрани початковий розчин попередньо підігрівали до температури 30°C та використовували комплексон ОЕДФК із концентрацією 50 мг/дм³.

На основі принципів повного факторного експерименту були розраховані рівняння регресії, що дозволили визначити залежності залишкової концентрації іонів кадмію та цинку від ступеня відбору перміату та їх початкових концентрацій.

Результати експерименту приведені в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 – План-матриця ПФП 2² і результати дослідження при фільтруванні розчинів цинку та кадмію через мембрану ОПМН-П

№ п/п	Матриця планування		Натуральне значення факторів		Значення параметрів оцінки
	x ₁	x ₂	C _п , мкг/дм ³	A, %	C _к , мкг/дм ³
1	+1	+1	65,21	90	16,0
2	-1	+1	14,20	90	1,95
3	+1	-1	65,21	10	39,17
4	-1	-1	14,20	10	3,80

Після перевірки відповідності результатів дослідження, оцінки значущості отриманих коефіцієнтів і перевірки рівняння регресії на адекватність, невідома залежність має наступний вигляд:

$$Y = 15,23 + 12,36 \cdot X_1 - 6,26 \cdot X_2 - 5,33 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (4.1)$$

Після заміни в отриманому рівнянні кодових значень натуральними,

$X_1 = \frac{C-39,71}{25,51}$; $X_2 = \frac{A-50}{40}$; отримали рівнянні регресії в натуральному вигляді:

$$Y = -6,555 + 0,745 \cdot C_{\text{п}} + 0,051 \cdot A - 0,0052 \cdot C_{\text{п}} \cdot A \quad (4.2)$$

Змодельовавши процес з використанням для нанофільтраційного очищення води ще й розчини з меншими концентраціями по важких металах, отримано залежність, представлену на рисунку 4.18 у вигляді площини, на якій лежить рішення приведенного рівняння.

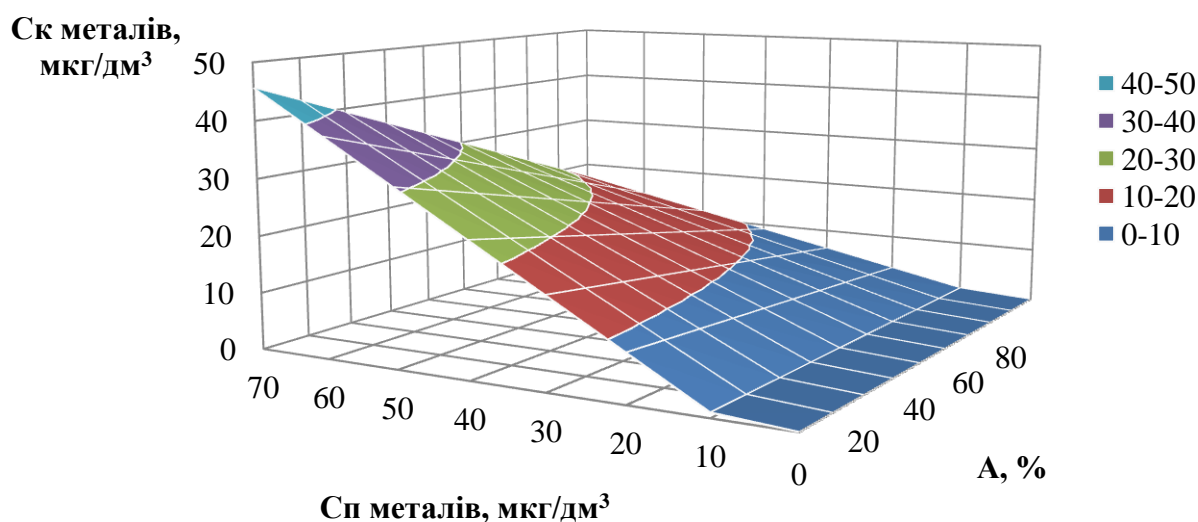


Рисунок 4.18 – Графічне зображення результатів ПФП типу 2² при фільтруванні розчинів цинку та кадмію через мембрану ОПМН-П у водопровідній воді ($P = 0,4$ МПа, $t_{\text{розчину}} = 30^\circ\text{C}$) при використанні комплексона ОЕДФК із концентрацією 50 мкг/дм^3

Як видно з рис. 4.18, ефективність очистки розчинів від іонів кадмію та цинку залежить від ступеня відбору перміату та від їх початкової концентрації в розчині. Тобто селективність нанофільтрування іонів цинку та кадмію буде тим більша, чим нижча їх концентрація у вихідному розчині і чим більший ступінь відбору перміату.

Експериментальні точки знаходяться на побудованій площині рішень, що свідчить про адекватність використаного рівняння.

Використовуючи отримане рівняння регресії, можна розрахувати залишковий вміст іонів цинку та кадмію при фільтруванні певного об'єму вихідного розчину з певними їх початковими концентраціями.

4.1.3 Нанofільтраційне очищення води від іонів нікелю та свинцю

Враховуючи низьку ефективність нанofільтраційної мембрани при очищенні води від іонів важких металів при вивченні процесів вилучення іонів нікелю з води, ми використовували аніонні комплексони для підвищення ефективності вилучення нікелю з води.

Як комплексони використовували ОЕДФК, НТМФК та Трилон Б. Результати по їх використанню для вилучення іонів нікелю з дистильованої води приведено на рис. 4.19.

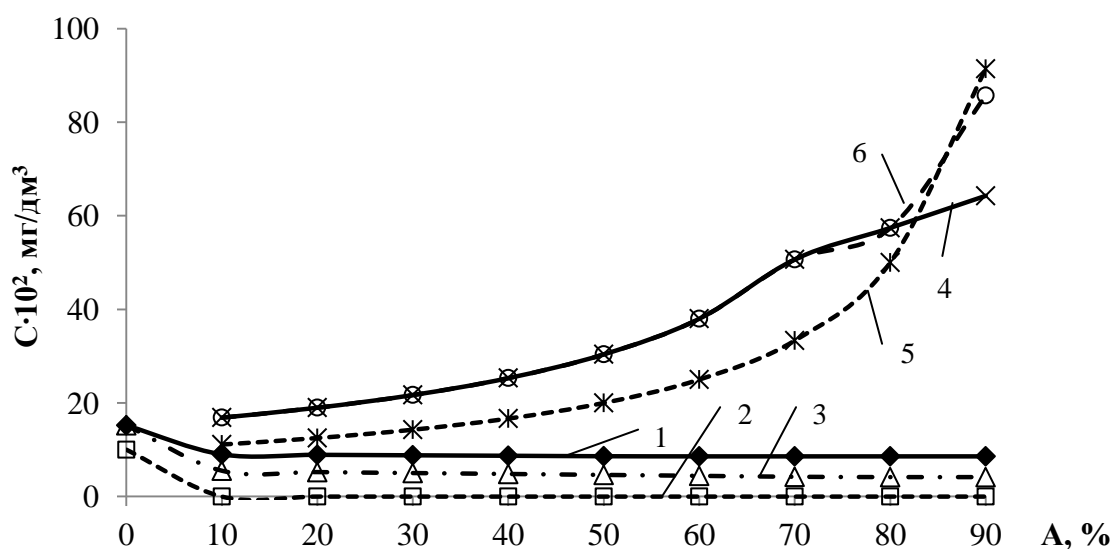


Рис. 4.19 – Залежність концентрації іонів нікелю в перміаті (1; 2; 3) та концентраті (4; 5; 6) від ступеня відбору перміату (А) при фільтруванні розчину сульфату нікелю в дистильованій воді з вихідною концентрацією нікелю 0,1520 (1; 3; 4; 6) та 0,100 (2; 5) мг/дм³ при використанні комплексонів ОЕДФК (1; 4) (рН = 8,35), НТМФК (2; 5) рН = 8,032 (50 мг/дм³) та Трилону Б (0,005 N) (3; 6) (рН = 8,657)

Як видно з рисунку, найкращі результати по вилученню нікелю з води

отримано при застосуванні нітрилтриметиленфосфонової кислоти. Застосування ОЕДФК та Трилону Б було малоефективним.

Очевидно, що ефективність утворення комплексів та розміри утворених міцел залежать від іонного розміру металів. Ймовірно, що стабільні комплекси достатньо крупних розмірів утворюються, в даному випадку, при використанні НТМФК. Їх утворення забезпечує як високу продуктивність мембрани, так і високу селективність (рис. 4.20).

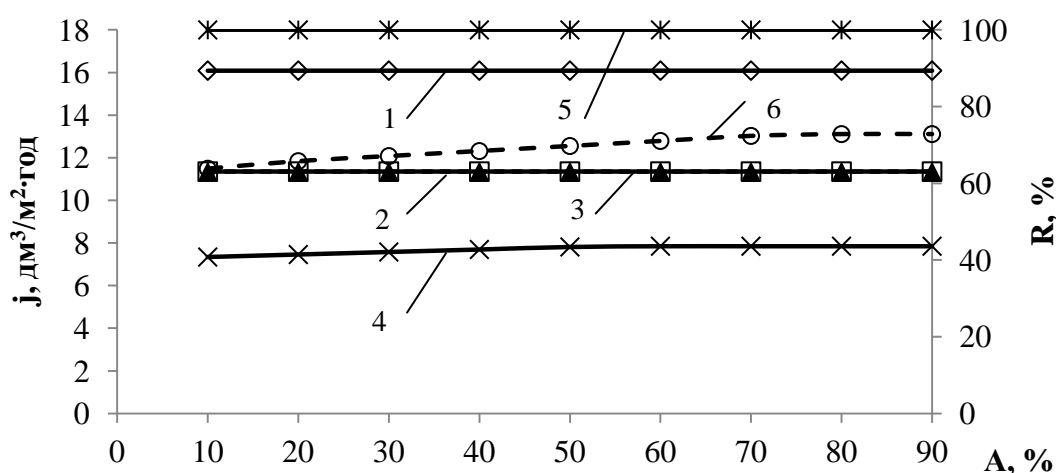


Рис. 4.20 – Залежність продуктивності (1; 2; 3) та селективності (4; 5; 6) мембрани ОПМН-П від ступеня відбору перміату при фільтруванні розчинів сульфату нікелю у дистильованій воді з вихідною концентрацією нікелю 0,1520 та 0,100 мг/дм³ ($P = 0,4$ МПа)

В заданих концентраціях було досягнуто повного вилучення іонів нікелю. Проте при обробці розчинів нікелю у водопровідній воді комплексом НТМФК ефективність вилучення нікелю була досить низькою. Концентрація іонів нікелю знижувалась із 125 мкг/дм³ до 100 мкг/дм³ (рис. 4.21).

Очевидно, що і в даному випадку, як і при вилученні кадмію та цинку, присутні у воді іони заважають утворенню достатньо стійких комплексів нікелю з НТМФК. Як і у попередніх випадках, використання комплексону призводило до підвищення ефективності виділення іонів жорсткості. При цьому жорсткість знижувалась до 2,2 – 2,4 мг-екв/дм³. Селективність була на рівні 48 – 52 %.

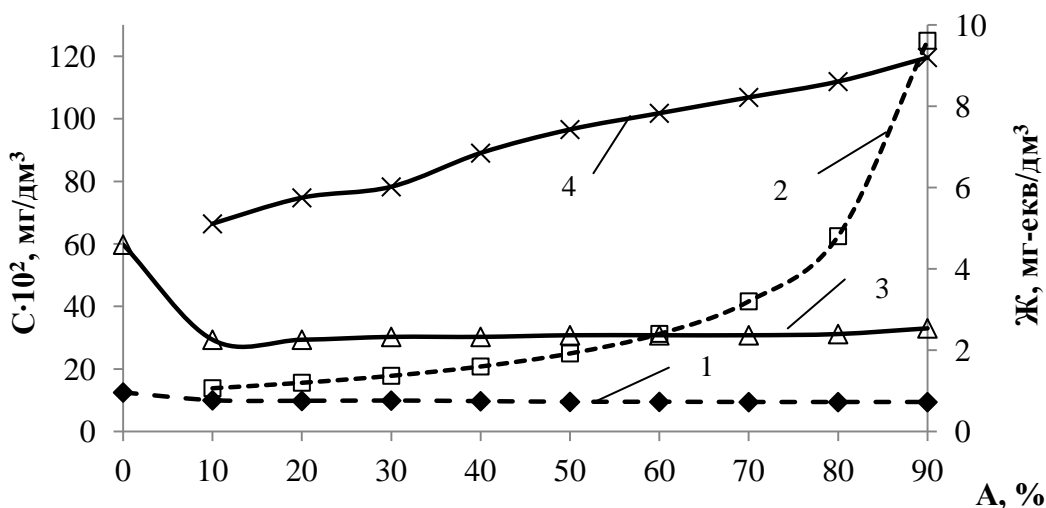


Рис. 4.21 – Залежність концентрації іонів нікелю (1; 2) та жорсткості (3; 4) в перміаті (1; 3) та концентраті (2; 4) від ступеня відбору перміату (А) при фільтруванні розчинів через мембрану ОПМН-П у водопровідній воді з вихідною концентрацією нікелю $0,1250 \text{ мг/дм}^3$ ($\text{pH} = 8,024$, $\text{Ж} = 4,60 \text{ мг-екв/дм}^3$) ($P = 0,4 \text{ Мпа}$) при використанні НТМФК із концентрацією 50 мг/дм^3

Як і у випадку вилучення кадмію із водопровідної води, після пропускання розчину нікелю у водопровідній воді через аніоніт АВ-17-8 в основній формі, доведення pH до 8,545, додавання НТМФК в концентрації 50 мг/дм^3 при очищенні води нанофільтрацією було досягнуто повного вилучення іонів нікелю з води (рис. 4.22).

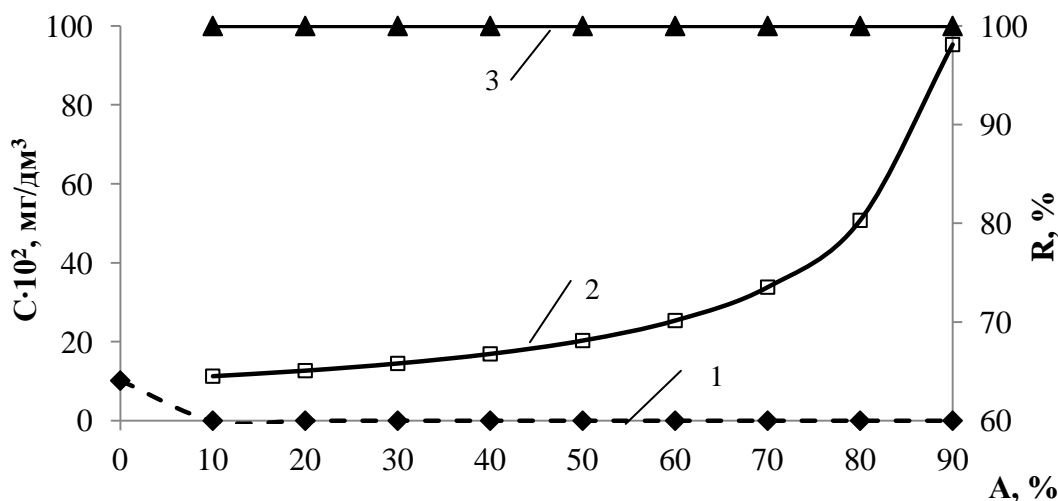


Рис. 4.22 – Залежність концентрації іонів нікелю в перміаті (1), концентраті (2) та селективності мембрани ОПМН-П (3) від ступеня відбору перміату (А) при фільтруванні розчину сульфату нікелю ($C_{\text{Ni}^{2+}} = 101,5 \text{ мкг/дм}^3$) після пропускання через аніоніт АВ-17-8 ($\text{pH} = 8,545$, $\text{Ж} = 2,3 \text{ мг-екв/дм}^3$) при використанні НТМФК (50 мг/дм^3)

При ступені відбору перміату 90 % концентрація нікелю в концентраті сягала 952,8 мкг/дм³. Розрахункове значення 1015 мкг/дм³. Загальна абсолютна похибка при цьому склала 171 мкг/дм³, відносна – 17,56 %.

Цікаво відзначити, що використання раніше розглянутих комплексонів було неефективним при виділенні з води іонів свинцю Pb²⁺ при використанні мембрани ОПМН-П. Це обумовлено тим, що іони свинцю не утворюють стійких комплексів з використаними реагентами. Однак вони легко переходять в нерозчинний стан при співосажденні з карбонатом кальцію (табл. 4.5).

Таблиця 4.5 – Залежність ефективності очищення води від іонів свинцю нанофільтрацією (мембрана ОПМН-П) в залежності від витрати і дози реагентів і ступеня відбору перміату (А)

№ пп	Реагент	Доза реаген- ту, $\frac{\text{мг} - \text{екв}}{\text{дм}^3}$	А, %	рН поч./п-ту	[Pb ²⁺], мг/дм ³			Маса свинцю в осаді, мг		R, %
					Вих.	Перм.	Конц.	Вим.	Роб.	
1	–	–	90	2,66/2,68	0,080	0,078	0,084	–	–	2,75
2	–	–	90	6,18/6,10	0,082	0,077	0,091	–	–	6,10
3	Трилон Б	50	90	9,24/9,22	0,100	0,094	0,150	0,015	0,0154	5,4
4	CaCl ₂	20	100	9,50/7,56	0,100	0,000	–	0,096	0,100	100,0
	Na ₂ CO ₃	25								
5	CaCl ₂	20	100	9,20/7,55	1·10 ⁻⁵	0,000	–	1·10 ⁻⁵	1,17·10 ⁻⁵	100,0
	Na ₂ CO ₃	25								
6	CaCl ₂	20	100	9,20/7,63	1·10 ⁻⁸	0,000	–	1·10 ⁻⁸	9·10 ⁻⁹	100,0
	Na ₂ CO ₃	25								

Як видно з таблиці, при фільтруванні суспензій карбонату кальцію разом з карбонатом свинцю він виділяється з води кількісно, що дозволяє досить легко вирішити проблему по його концентруванню [4, 5].

4.2 Визначення ефективності вилучення іонів важких металів із води при використанні зворотнього осмосу

Зворотньоосмотична установка для очищення води приведена на рис. 2.2.

В даному випадку розчин з резервуару подавався на зворотньоосмотичний фільтр насосом. Для вирівнювання тиску в системі використовувався гідроаккумулятор. При проходженні розчину через фільтруючий елемент перміат відбирали та аналізували його на вміст важких металів, іонів жорсткості, визначали, при необхідності, рН. Концентрат змішувався з вихідним розчином, в якому також при заданих значеннях ступеню відбору перміату контролювали задані параметри. В окремих розчинах регулювали відбір концентрату при певних значеннях продуктивності фільтру, і при певних ступенях відбору перміату та концентрату обидва розчини аналізували на вміст важких металів та іонів жорсткості. Отримані результати є досить цікавими, проте не завжди однозначні. В окремих випадках ефективність процесу видалення металів суттєво підвищувалась при використанні комплексонів. В значній мірі перебіг процесу залежав від складу розчину.

4.2.1 Виділення міді на зворотньоосмотичній мембрані низького тиску Filmtec TW 30-1812-50

При вивченні процесів зворотньоосмотичного виділення іонів міді з розведених водних розчинів використовували розчини сульфату міді об'ємом 5 – 15 дм³ з концентрацією міді від 2 мкг/дм³ до 5 мг/дм³. Розчини фільтрували через елемент із мембраною низького тиску Filmtec TW 30-1812-50.

Як видно з рис. 4.23, при концентрації міді 1,00 – 4,75 мг/дм³ та робочому тиску 0,3 МПа було досягнуто повного вилучення міді з води. При цьому, при фільтруванні розчинів до ступеня відбору перміату 70 % практично повністю співпадали значення концентрації іонів міді в концентратах з теоретично розрахованими. В передостанній пробі було відмічено підвищення концентрації міді в концентраті, в порівнянні з розрахунковим значенням. А в останніх пробах відмічено різке зниження концентрації міді в концентраті із розрахованим значенням.

Можливо в передостанніх пробах в концентратах вимивались іони міді,

що концентрувались в примембранному шарі внаслідок концентраційної поляризації. А останні проби концентрату розводились водою, що зливалась з системи, включаючи і гідроакумулятор, після відключення насосу.

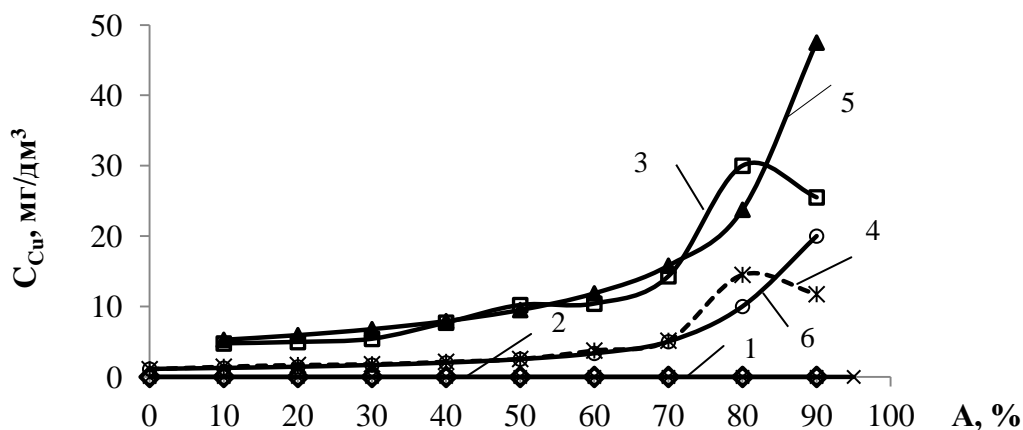


Рис. 4.23 – Залежність концентрації іонів міді в перміаті (1; 2), в концентраті (3; 4), теоретично розрахованої в концентраті (5; 6) від ступеня відбору перміату при фільтруванні розчину сульфату міді в дистильованій воді з концентрацією міді 4,75 (1; 3; 5) та 1,0 (2; 4; 6) мг/дм³ ($P = 0,3$ МПа) через зворотньоосмотичну мембрану низького тиску Filmtec TW 30-1812-50

Про концентрування іонів на мембрані можна судити по зниженню продуктивності мембрани з підвищенням ступеню відбору перміату (рис. 4.24).

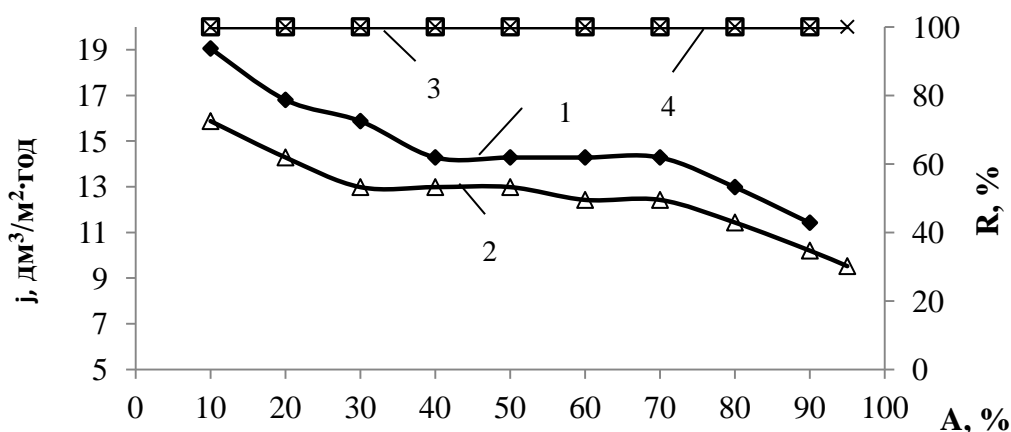


Рис. 4.24 – Залежність продуктивності (1; 2) мембрани низького тиску Filmtec TW 30-1812-50 та її селективності (3; 4) по іонах міді від ступеня відбору перміату при фільтруванні розчину сульфату міді в дистильованій воді з концентрацією міді 4,75 (1; 3) та 1,0 (2; 4) мг/дм³ ($P = 0,3$ МПа)

Зниження продуктивності при $A = 90$ % сягає ~ 3 дм³/м²·год. Селектив-

ність мембрани при цьому була незмінною і сягала 100 %.

Подібні результати було отримано при фільтруванні розчину міді в дистильованій воді з концентрацією по Cu^{2+} $2,54 \text{ мкг/дм}^3$ (рис. 4.25, 4.26).

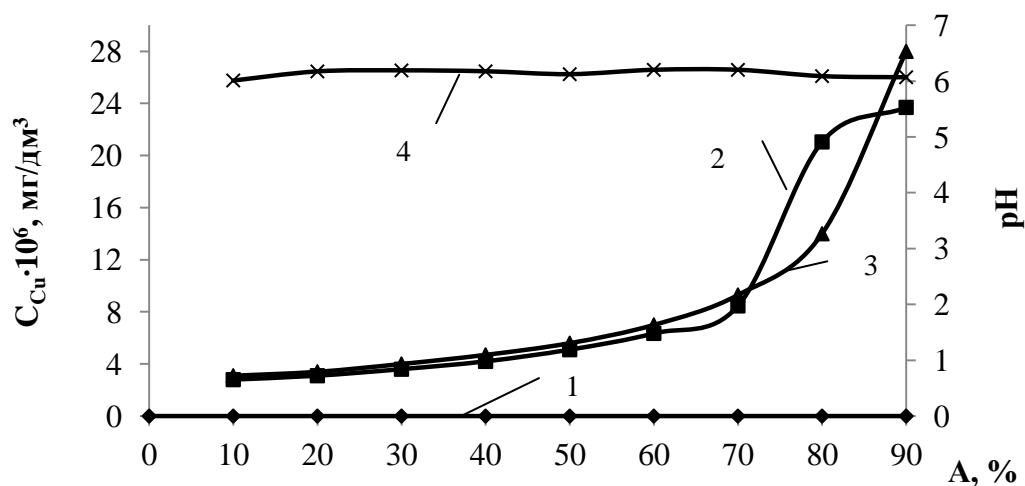


Рис. 4.25 – Залежність концентрації іонів міді в перміаті (1), в концентраті (2), теоретично розрахованої в концентраті (3) та pH (4) від ступеня відбору перміату при фільтруванні розчину сульфату міді в дистильованій воді ($C_{\text{Cu}^{2+}} = 2,54 \cdot 10^{-6} \text{ мг/дм}^3$, $\text{pH} = 6.5$) ($P = 0,3 \text{ МПа}$) через зворотньоосмотичну мембрану низького тиску Filmtec TW 30-1812-50

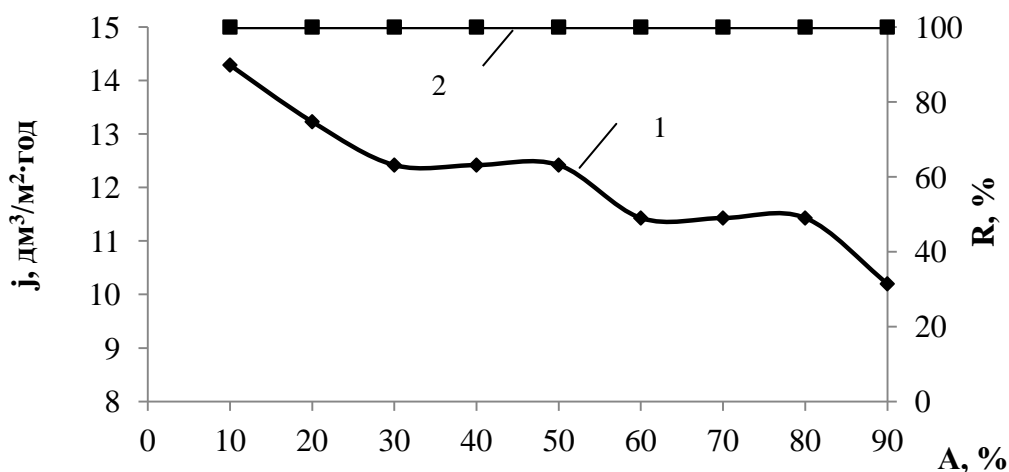


Рис. 4.26 – Залежність продуктивності (1) мембрани низького тиску Filmtec TW 30-1812-50 та її селективності (2) по іонах міді від ступеня відбору перміату при фільтруванні розчину сульфату міді в дистильованій воді ($C_{\text{Cu}^{2+}} = 2,54 \cdot 10^{-6} \text{ мг/дм}^3$) ($P = 0,3 \text{ МПа}$)

В даному випадку також було досягнуто повного вилучення іонів міді з

води. При цьому реальні концентрації міді в концентраті практично співпадали з теоретично розрахованими значеннями до ступеню відбору перміату 70 %.

В передостанній і останній пробах концентрату було відмічено відхилення концентрацій від теоретично розрахованих значень. В передостанній пробі концентрація була завищеною, в останній – заниженою. Очевидно, що причина таж, що і у попередньому випадку. І в даному випадку спостерігалось значне зниження продуктивності мембрани, хоча концентрація міді у вихідному розчині була на 3 порядки нижчою, як у випадках, представлених на рис. 4.23 та 4.24. Можливо крім концентраційної поляризації в даному випадку відбувалось і гелеутворення на мембрані. Хоча при $pH = 6,01 - 6,20$ (рис. 4.25) мідь гідролізується слабо.

Для запобігання гелеутворенню на мембрані в розчин додали трилон Б із концентрацією 5 ммоль/дм^3 . Концентрація міді була на рівні $0,214$ та $0,240 \text{ мг/дм}^3$. В даному випадку концентрат не повертали у вихідний розчин, а відділяли окремо паралельно з перміатом. Як видно з рис. 4.27 та 4.28, мідь з розчину вилучається повністю [6].

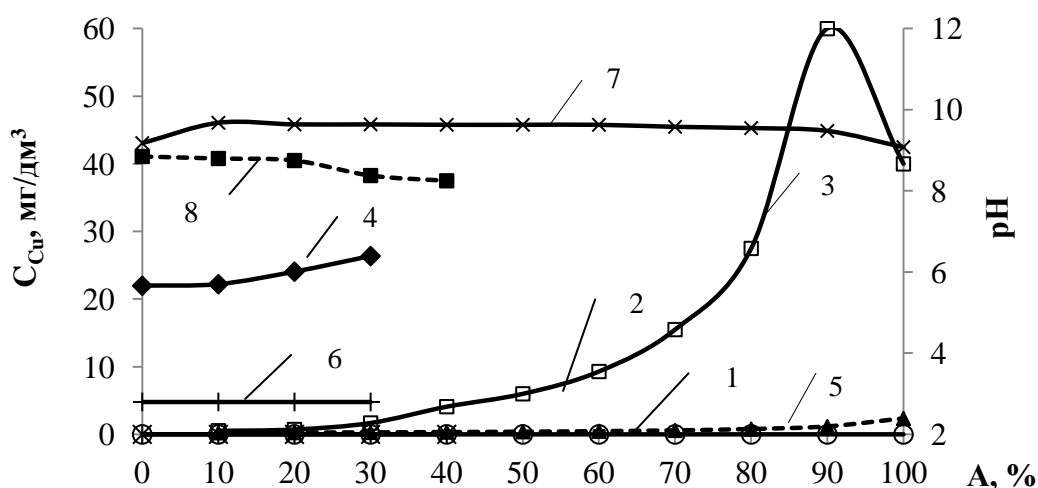


Рис. 4.27 – Залежність концентрації іонів міді в перміаті (1; 2), в концентраті (3; 4), теоретично розрахованої в концентраті (5; 6) та pH (7; 8) від ступеня відбору перміату при фільтруванні розчину сульфату міді в дистильованій воді з концентрацією міді $0,214$ (1; 3; 5; 7) та $0,240$ (2; 4; 6; 8) мг/дм^3 ($P = 0,3 \text{ МПа}$) при використанні комплексона $0,005 \text{ Н}$ трилона Б через зворотньоосмотичну мембрану низького тиску Filmtec TW 30-1812-50

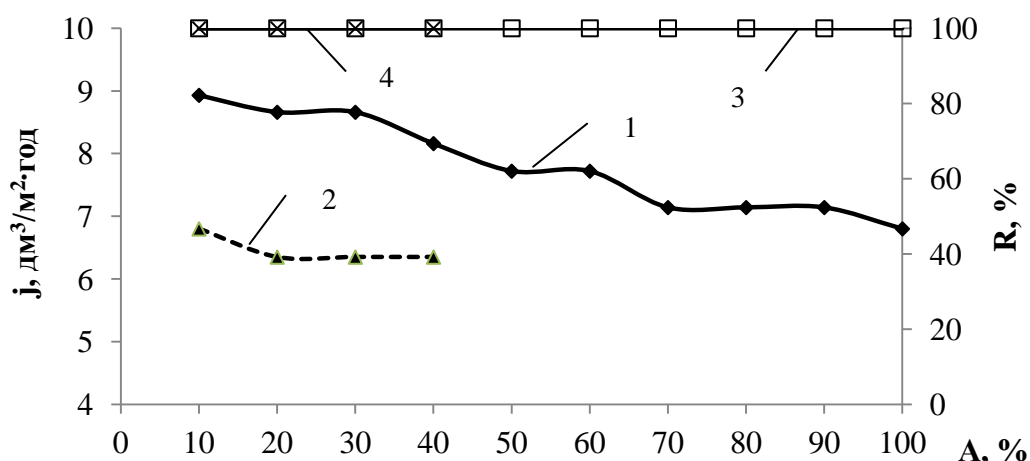


Рис. 4.28 – Залежність продуктивності (1; 2) мембрани низького тиску Filmtex TW 30-1812-50 та її селективності (3; 4) по іонах міді від ступеня відбору перміату при фільтруванні розчину сульфату міді в дистильованій воді з концентрацією міді 0,214 (1; 3) та 0,240 (2; 4) мг/дм³ (P = 0,3 МПа) при використанні комплексона 0,005 Н трилона Б

Селективність мембрани рівна 100 %. Проте реальні концентрації міді в концентратах значно перевищували теоретично розраховані значення. Можливо це пов'язано з тим, що сам комплексон трилон Б містить іони міді, що суттєво вплинуло на результати дослідів.

Такі ж результати отримали при використанні трилону Б і при концентрації міді 2,75 мкг/дм³ (рис. 4.29, 4.30).

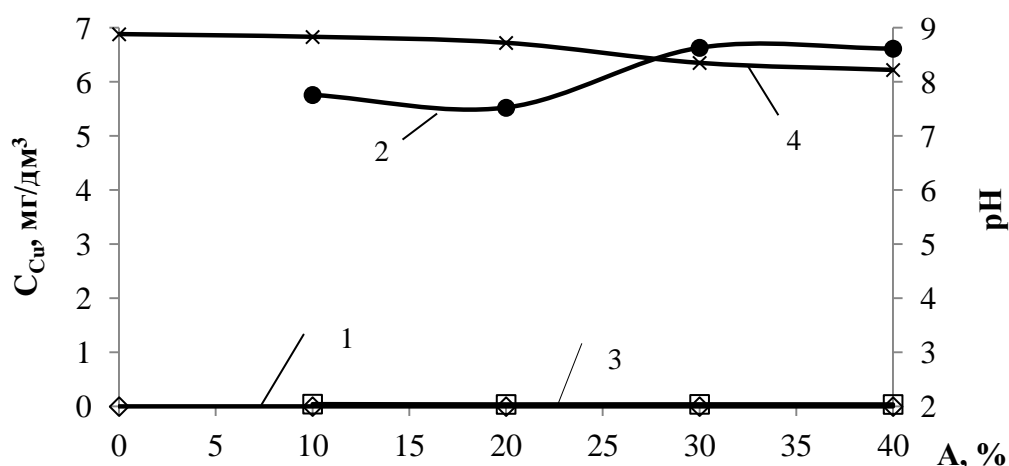


Рис. 4.29 – Залежність концентрації іонів міді в перміаті (1), в концентраті (2), теоретично розрахованої в концентраті (3) та pH (4) від ступеня відбору перміату при фільтруванні розчину сульфату міді в дистильованій воді ($C_{Cu^{2+}} = 0.00275$ мг/дм³) (P = 0,3 МПа) через зворотньоосмотичну мембрану низького тиску Filmtex TW 30-1812-50

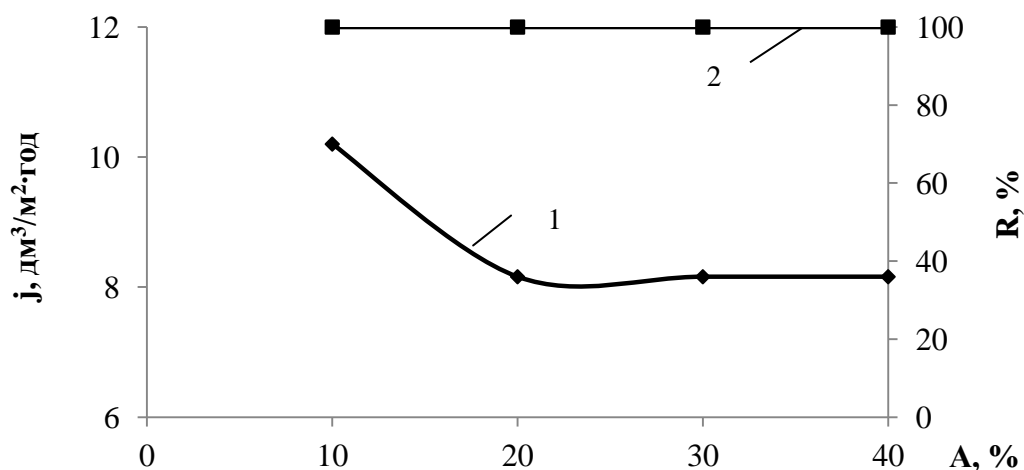


Рис. 4.30 – Залежність продуктивності (1) мембрани низького тиску Filmtec TW 30-1812-50 та її селективності (2) по іонах міді від ступеня відбору перміату при фільтруванні розчину сульфату міді в дистильованій воді ($C_{Cu^{2+}} = 0,00275 \text{ мг/дм}^3$) ($P = 0,3 \text{ МПа}$)

Для того, щоб уникнути впливу домішок міді у комплексоні на результати її концентрування зворотнім осмосом були проведені дослідження із застосуванням комплексону диетилдитіокарбамат натрію (ДДТН), в якому відсутні мікродомішки міді. Як і в попередньому випадку, перміат і концентрат відбирали паралельно (рис. 4.31, 4.32).

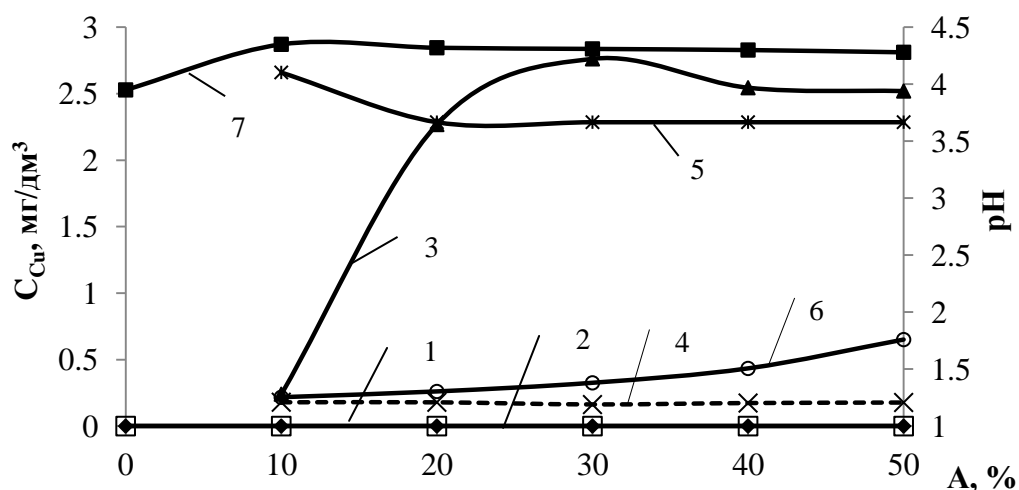


Рис. 4.31 – Залежність концентрації іонів міді в перміаті (1; 2), в концентраті (3; 4), теоретично розрахованої в концентраті (5; 6) та pH (7) від ступеня відбору перміату при фільтруванні розчинів через зворотньоосмотичну мембрану низького тиску Filmtec TW 30-1812-50 з концентрацією міді 0,24 (1; 3; 5; 7) та 0,1858 мг/дм³ при використанні комплексона ДДТН з концентрацією 50 (2; 4; 6) мг/дм³ ($P = 0,3 \text{ МПа}$)

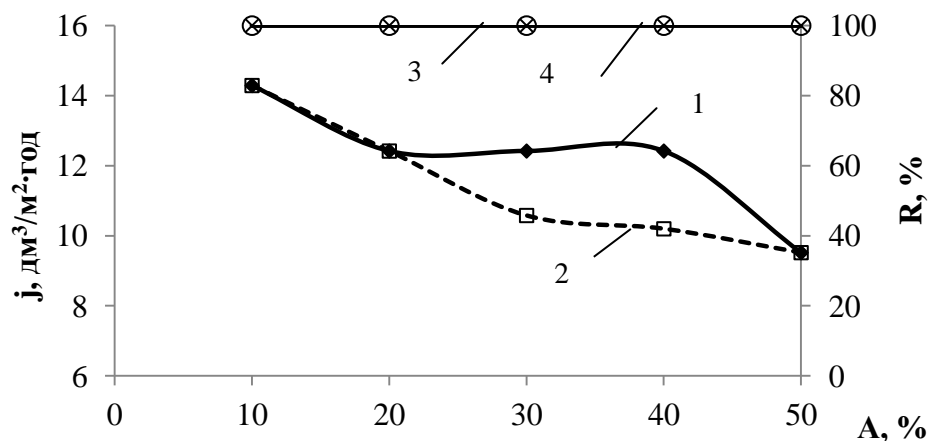


Рис. 4.32 – Залежність продуктивності (1; 2) мембрани низького тиску Filmtes TW 30-1812-50 та її селективності (3; 4) по іонах міді від ступеня відбору перміату при фільтруванні розчину сульфату міді в дистильованій воді з концентрацією міді 0,24 (1; 3) та 0,1858 мг/дм³ при використанні комплексона ДДТН з концентрацією 50 (2; 4) мг/дм³ (P = 0,3 МПа)

В даному випадку також було досягнуто повного вилучення іонів міді (R = 100 %). Розбіжність між реальними і теоретично розрахованими концентраціями іонів міді в концентратах була значно меншою, як у попередньому випадку, але далека до повної відповідності. Пов'язано це із тим, що об'єм перміату в даному випадку майже на порядок більший за об'єм концентрату, тому проба концентрату не завжди відповідає пробі перміату, що і вносить значну похибку у розрахунки.

Слід відмітити, що при використанні комплексона продуктивність мембрани практично така ж, як і без використання комплексонів (рис. 4.24, 4.32).

Необхідно відмітити, що при використанні комплексону – нітрилотриметилфосфонові кислоти при високій селективності мембрани результати по концентруванню іонів міді були гіршими, як у випадку без застосування комплексонів (рис. 4.33, 4.23). У даному випадку реальні концентрації міді в концентраті перевищують теоретично розраховані. Це, ймовірно, пов'язано із вививанням мікрокілностей міді, сорбованих мембраною.

Цікаво відмітити, що при ступенях відбору перміату < 70 % продуктивність мембрани змінюється мало. Але при A = 70 – 80 % продуктивність мембрани падає на 4 – 5 дм³/м²·год (рис. 4.34), що пов'язано з можливим утворен-

ням гелевої плівки на поверхні мембрани.

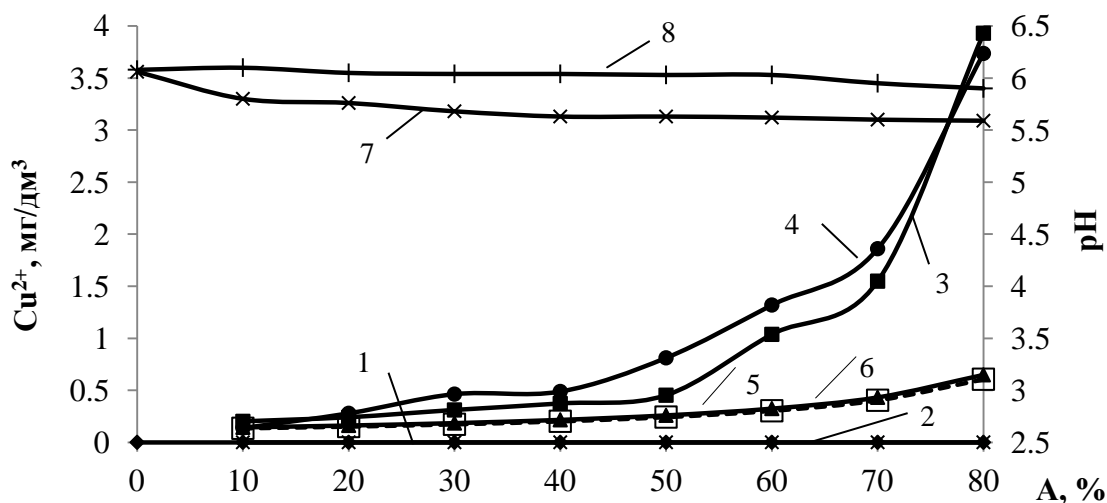


Рис. 4.33 – Залежність концентрації іонів міді в перміаті (1; 2), в концентраті (3; 4), теоретично розрахованої в концентраті (5; 6) та pH (7; 8) від ступеня відбору перміату при фільтруванні розчинів через зворотньоосмотичну мембрану низького тиску Filmtec TW 30-1812-50 з концентрацією міді 0,1297 (1; 3; 5; 7) (pH = 6,06) та 0,1212 (2; 4; 6; 8) (pH = 6,08) мг/дм³ (P = 0,3 МПа) при використанні комплексона НТМФК у концентраціях 50 (1; 3; 5; 7) та 100 (2; 4; 6; 8) мг/дм³

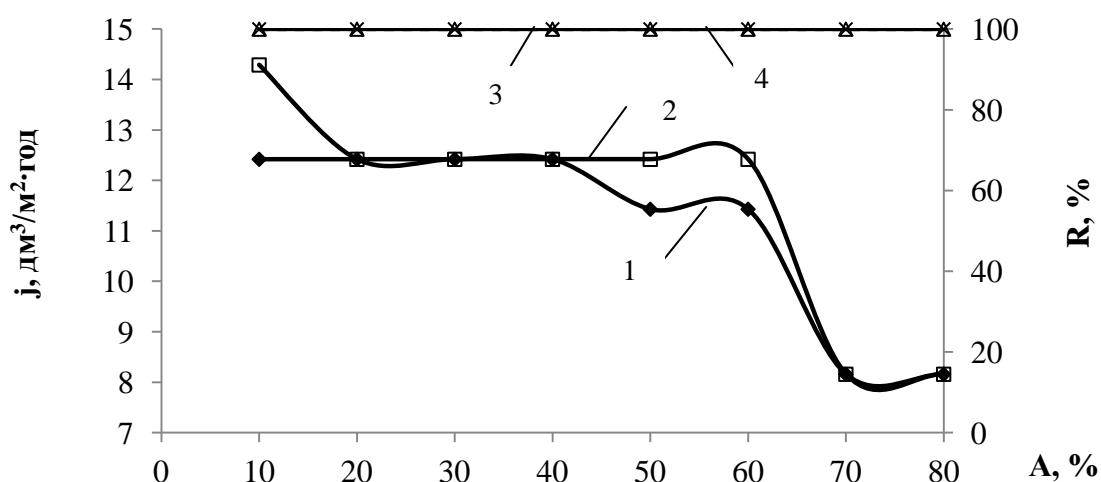


Рис. 4.34 – Залежність продуктивності (1; 2) мембрани низького тиску Filmtec TW 30-1812-50 та її селективності (3; 4) по іонах міді від ступеня відбору перміату при фільтруванні розчину сульфату міді в дистильованій воді з концентрацією міді 0,1297 (1; 3) (pH = 6,06) та 0,1212 (2; 4) (pH = 6,08) мг /дм³ (P = 0,3 МПа) при використанні комплексона НТМФК у концентраціях 50 (1; 3) та 100 (2; 4) мг/дм³

Таким чином із приведених результатів видно, що в усіх випадках звор-

тньоосмотична мембрана низького тиску Filmtec TW 30-1812-50 забезпечує повне очищення води від іонів міді. Кращі результати по концентруванню міді отримано в розчинах сульфату міді без застосування комплексонів при ступені відбору перміату до 70 %. Метод ефективний при доочищенні води від іонів важких металів, але малоефективний при пробопідготовці для проведення аналізу.

4.2.2 Концентрування зворотнім осмосом розчинів солей цинку, кадмію та нікелю

На відміну від ультра- та нанофільтрування, коли іони жорсткості на мембрані затримуються частково, на зворотньоосмотичній мембрані затримується значна кількість не лише іонів жорсткості, але і іонів натрію, калію та інших однозарядних катіонів та аніонів. Тому концентрування іонів важких металів з розчинів у природних, водопровідній або стічних водах є значно складнішою проблемою.

Так, при вилученні іонів цинку, кадмію та нікелю з водопровідної води відбувалось значне її пом'якшення. Крім того, навіть при використанні комплексону – оксиетилиденфосфонової кислоти (ОЕДФК) не було досягнуто повного вилучення іонів важких металів.

Так при вилученні іонів цинку з водопровідної води при початкових концентраціях цинку $0,1687 \text{ мг/дм}^3$ та $0,1625 \text{ мг/дм}^3$ при дозі ОЕДФК 50 мг/дм^3 концентрація цинку в процесі іонного обміну знижувалась до $32 - 66 \text{ мкг/дм}^3$, жорсткість знижувалась до $0,12 - 0,40 \text{ мг-екв/дм}^3$ (рис. 4.35).

Проте в даному випадку було отримано високий рівень відповідності реального хімічного складу концентратів теоретично розрахованому (рис. 4.36). Це стосується не лише концентрації іонів цинку, але і концентрації іонів жорсткості.

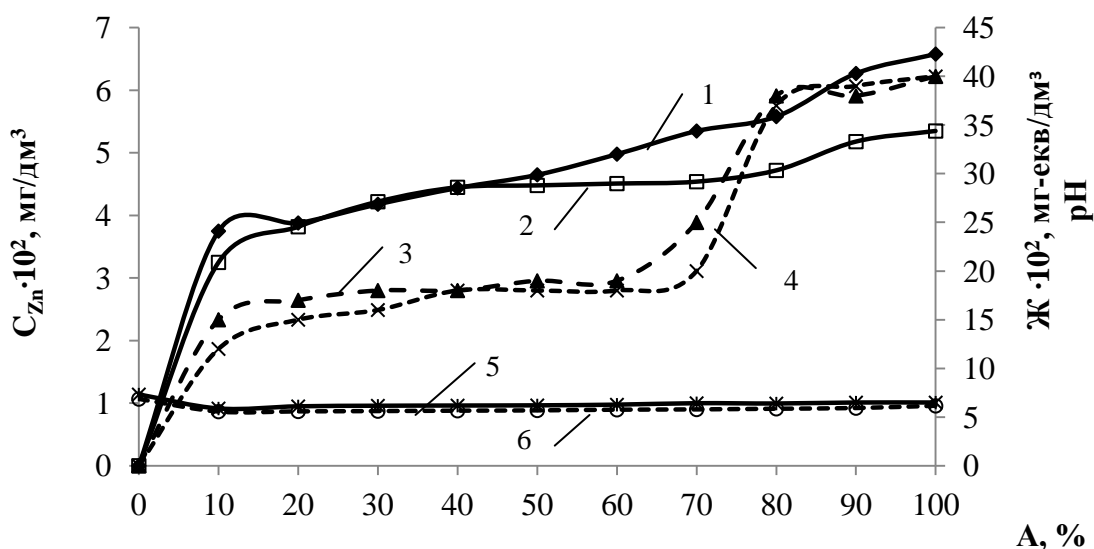


Рис. 4.35 – Залежність концентрації іонів цинку (1; 2) та жорсткості (3; 4) в перміаті та рН (5; 6) від ступеню відбору перміату при фільтруванні розчинів через зворотньоосмотичну мембрану низького тиску Filmtec TW 30-1812-50 з концентрацією цинку $0,1625 \text{ мг/дм}^3$ (1; 3; 5) ($\text{pH} = 7,32$, $\text{Ж} = 5,00 \text{ мг-екв/дм}^3$) та $0,1687 \text{ мг/дм}^3$ (2; 4; 6) ($\text{pH} = 6,85$, $\text{Ж} = 5,50 \text{ мг-екв/дм}^3$) ($P = 0,4 \text{ МПа}$) при використанні комплексона ОЕДФК із концентрацією $50 \text{ (2; 4; 6) мг/дм}^3$

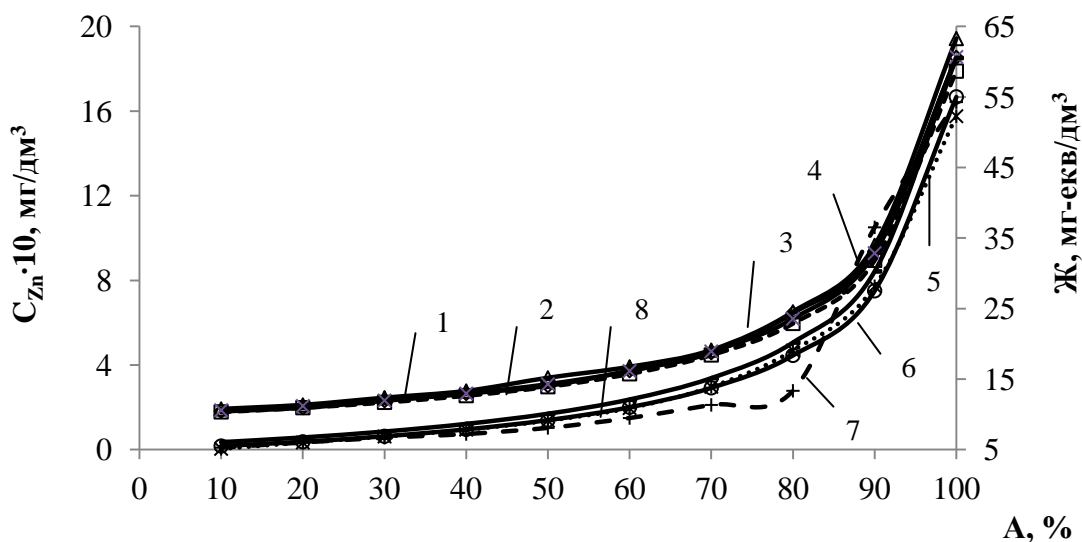


Рис. 4.36 – Залежність концентрації іонів цинку (1; 2; 3; 4) та жорсткості (5; 6; 7; 8) в концентраті (1; 3; 5; 7) та теоретично розрахованої в концентраті (2; 4; 6; 8) від ступеню відбору перміату при фільтруванні розчинів через зворотньоосмотичну мембрану низького тиску Filmtec TW 30-1812-50 з концентрацією цинку $0,1625 \text{ мг/дм}^3$ (1; 2; 5; 6) ($\text{pH} = 7,32$, $\text{Ж} = 5,00 \text{ мг-екв/дм}^3$) та $0,1687 \text{ мг/дм}^3$ (3; 4; 7; 8) ($\text{pH} = 6,85$, $\text{Ж} = 5,50 \text{ мг-екв/дм}^3$) ($P = 0,4 \text{ МПа}$) при використанні комплексона ОЕДФК із концентрацією $50 \text{ (3; 4; 7; 8) мг/дм}^3$

Для іонів цинку максимальне відхилення реальних концентрацій від розрахованих складало $0,065 \text{ мг/дм}^3$ (відносна похибка 36 %), середнє відхилення складало $0,001 \text{ мг/дм}^3$ (відносна похибка 2 %). Для іонів жорсткості максимальне відхилення реальних та розрахованих концентрацій складало $6,25 \text{ мг-екв/дм}^3$ (відносне значення 10,29 %), середнє відхилення було $1,2 \text{ мг-екв/дм}^3$ (відносне значення 8,1 %).

Селективність мембрани по іонах цинку сягала 60,51 – 80,74 %, по іонах жорсткості $\sim 99,6 \%$ (рис. 4.37). Це і не дивно, адже концентрація іонів жорсткості (в мг-екв/дм^3) в 1000 разів була вищою в порівнянні з концентрацією іонів цинку.

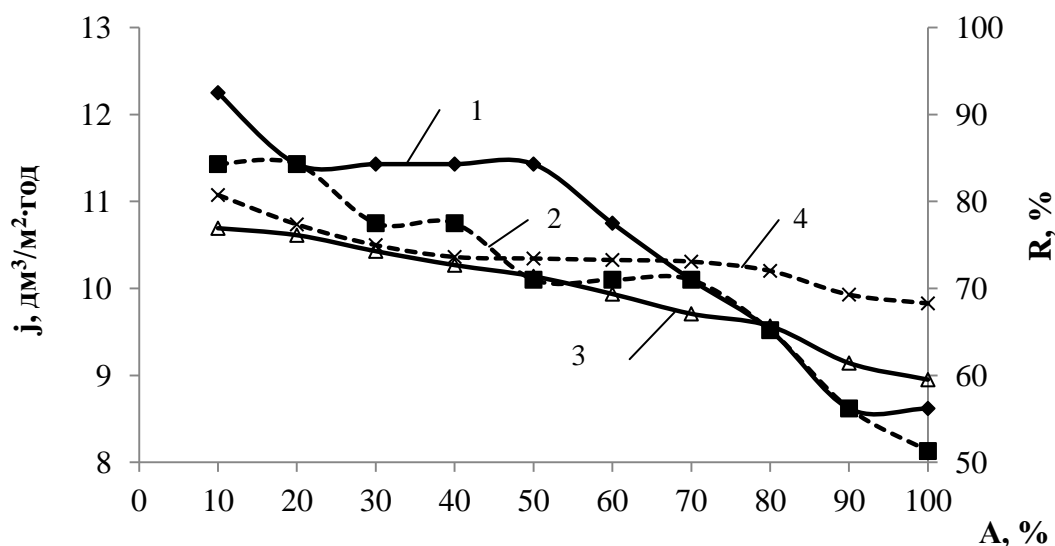


Рис. 4.37 – Залежність продуктивності (1; 2) мембрани низького тиску Filmtec TW 30-1812-50 та її селективності (3; 4) по іонах цинку від ступеню відбору перміату при фільтруванні розчину сульфату цинку у водопровідній воді з концентрацією цинку $0,1625 \text{ мг/дм}^3$ (1; 3) ($\text{pH} = 7,32$, $\text{Ж} = 5,00 \text{ мг-екв/дм}^3$) та $0,1687 \text{ мг/дм}^3$ (2; 4) ($\text{pH} = 6,85$, $\text{Ж} = 5,50 \text{ мг-екв/дм}^3$) ($P = 0,4 \text{ МПа}$) при використанні комплексона ОЕДФК із концентрацією 50 (2; 4) мг/дм^3

Не дивлячись на відносно високу відповідність реального і теоретично розрахованого складу концентратів, з огляду на низьку селективність мембрани по цинку, дану методику недоцільно застосовувати для концентрування цинку з метою підвищення точності хімічного аналізу.

Досить складною на сьогодні є проблема очищення води від іонів кадмію.

Виходячи з його високої токсичності, канцерогенних властивостей на сьогодні діючі з 2010 року на Україні санітарні норми та правила [54] регламентують вміст кадмію на рівні 1 мкг/дм³ і нижче. Більшість існуючих технологій не забезпечують необхідний рівень очищення. Так, у більшості водойм України, включаючи Дніпро, в артезіанських водах та у питній воді м. Києва вміст кадмію сягає 5 – 30 мкг/дм³, що у 5 – 30 разів вище допустимого рівня (табл. 2.1, 4.6). Тому важливо було перевірити ефективність побутового зворотньоосмотичного фільтру при очищенні води від кадмію.

Таблиця 4.6 – Вміст важких металів у водоймах України та артезіанській воді за даними вибіркового аналізу

Джерело води	Вміст важких металів, мкг/дм ³				
	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Ni ²⁺
Вода р. Дніпро (м. Київ)	67,70	16,30	30,70	14,5	—
Вода р. Десна (с. Путивськ, Чернігівська обл.)	6,75	66,00	50,75	22,20	—
Вода р. Південний Буг (м. Миколаїв)	4,35	65,26	4,48	5,01	—
Вода р. Інгул (м. Миколаїв)	0,34	153,8	39,01	21,14	—
Вода р. Дунай (м. Ізмаїл, Одеська обл.)	1,82	23,50	7,52	2,25	—
Вода р. Знобівка (с. Шалимівка, Сумська обл.)	12,10	12,00	12,90	10,40	—
Артезіанська свердловина (м. Київ)	6,62	21,34	16,30	4,88	8,10

Слід відмітити, що згідно прийнятих санітарних норм допустимі рівні концентрацій інших металів значно нижчі – для Zn²⁺ 1000 мкг/дм³ і нижче, Ni²⁺ – 20 мкг/дм³ і нижче, Cu²⁺ – 1000 мкг/дм³ і нижче, Pb²⁺ – 10 мкг/дм³ і нижче [54]. Тому можна стверджувати, що фільтр із зворотньоосмотичною мембраною низького тиску забезпечує необхідний рівень очищення води від міді та цинку.

Щодо кадмію, то як видно з рис. 4.38, залишкові концентрації в перміаті без використання комплексону ОЕДФК сягають 5,150 – 40,50 мкг/дм³, що в рази перевищує допустимий рівень ГДК. При використанні ОЕДФК в концентрації 50 мг/дм³ рівень концентрацій кадмію в перміаті сягає 4,3 – 9,4 мкг/дм³, що в 4 – 9 разів вище допустимого (при вихідних концентраціях кадмію 101 –

127 мкг/дм³).

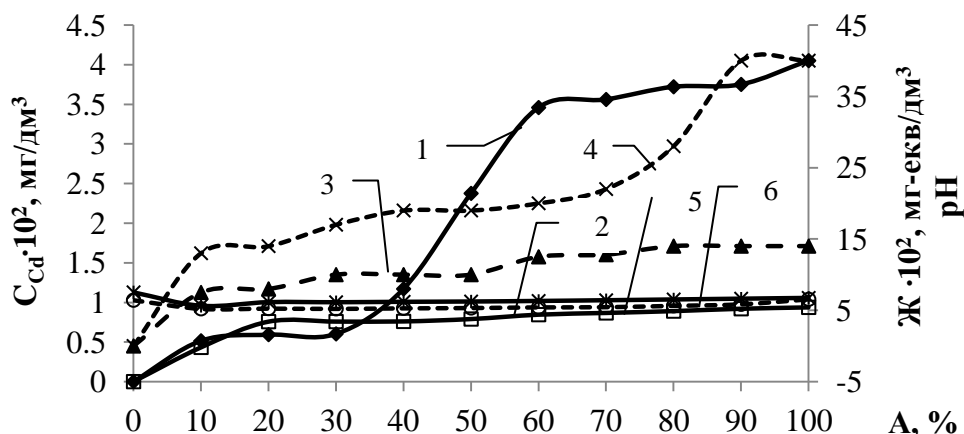


Рис. 4.38 – Залежність концентрації іонів кадмію (1; 2) та жорсткості (3; 4) в перміаті та рН (5; 6) від ступеню відбору перміату при фільтруванні розчинів через зворотньоосмотичну мембрану низького тиску Filmtex TW 30-1812-50 з концентрацією кадмію 0,1273 мг/дм³ (1; 3; 5) (рН = 7,52, Ж = 4,64 мг-екв/дм³) та 0,1012 мг/дм³ (2; 4; 6) (рН = 6,42, Ж = 4,40 мг-екв/дм³) (Р = 0,4 МПа) при використанні комплексона ОЕДФК із концентрацією 50 (2; 4; 6) мг/дм³

Якщо вихідні концентрації будуть на порядок нижчі, то при селективності 91 – 95 % (рис. 4.39), для випадку з використанням ОЕДФК залишкові концентрації кадмію будуть близькі до 1 мкг/дм³.

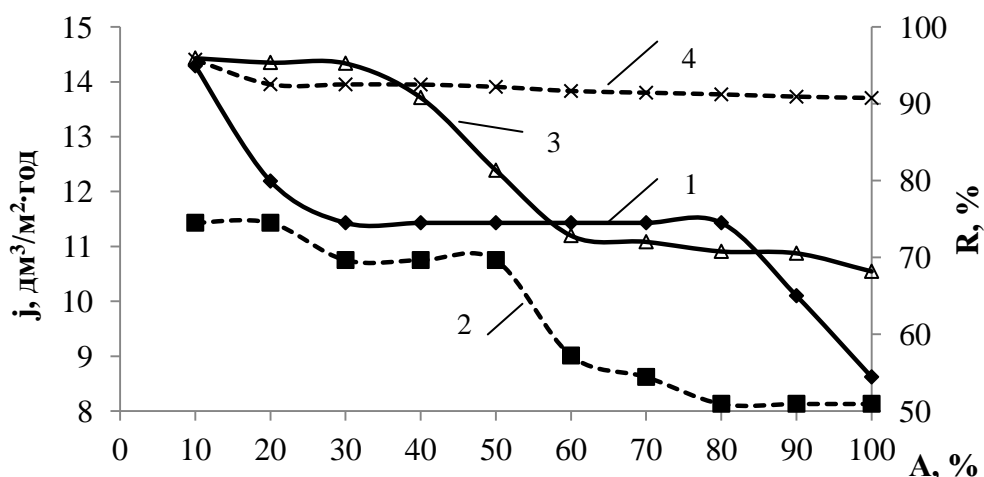


Рис. 4.39 – Залежність продуктивності (1; 2) мембрани низького тиску Filmtex TW 30-1812-50 та її селективності (3; 4) по іонах кадмію від ступеню відбору перміату при фільтруванні розчину сульфату кадмію у водопровідній воді з концентрацією кадмію 0,1273 мг/дм³ (1; 3) (рН = 7,52, Ж = 4,64 мг-екв/дм³) та 0,1012 мг/дм³ (2; 4) (рН = 6,42, Ж = 4,40 мг-екв/дм³) (Р = 0,4 МПа) при використанні комплексона ОЕДФК із концентрацією 50 (2; 4) мг/дм³

Цікаво відмітити, що при концентруванні іонів кадмію та іонів жорсткості на зворотньоосмотичному фільтрі з мембраною Filmtec TW 30-1812-50 рівень реальних концентрацій кадмію в концентраті відхиляється від теоретично розрахованого не більше як на 9 % (рис. 4.40). При селективності 91 – 96 % дані результати є цілком задовільними, а метод може бути використаний при концентруванні проб при аналізі вмісту кадмію у воді.

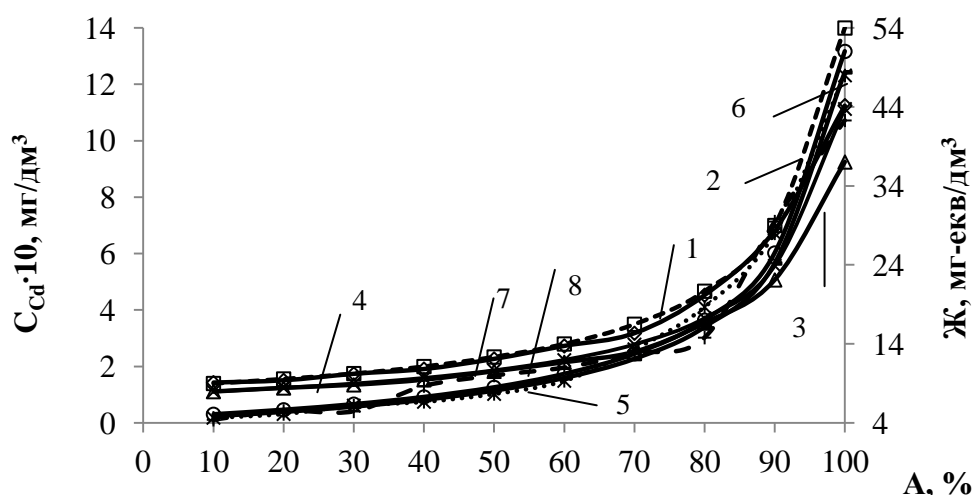


Рис. 4.40 – Залежність концентрації іонів кадмію (1; 2; 3; 4) та жорсткості (5; 6; 7; 8) в концентраті (1; 3; 5; 7) та теоретично розрахованої в концентраті (2; 4; 6; 8) від ступеню відбору перміату при фільтруванні розчинів через зворотньоосмотичну мембрану низького тиску Filmtec TW 30-1812-50 з концентрацією кадмію $0,1273 \text{ мг/дм}^3$ (1; 2; 5; 6) ($\text{pH} = 7,52$, $\text{Ж} = 4,64 \text{ мг-екв/дм}^3$) та $0,1012 \text{ мг/дм}^3$ (3; 4; 7; 8) ($\text{pH} = 6,42$, $\text{Ж} = 4,40 \text{ мг-екв/дм}^3$) ($P = 0,4 \text{ МПа}$) при використанні комплексона ОЕДФК із концентрацією $50 \text{ (3; 4; 7; 8) мг/дм}^3$

За більш низьких вихідних концентрацій у випадку фільтрування натрій-катіонованої води через мембрану низького тиску DOW Filmtec Eco PRO-400, враховуючи селективність мембрани 91 – 95 %, залишкові концентрації кадмію були нижчими рівня ГДК (рис. 4.41).

Так, при ступені відбору перміату 100 % залишкова концентрація іонів кадмію в перміаті становила $0,137 \text{ мкг/дм}^3$. При цьому спостерігалось повне вилучення іонів кальцію та магнію з вихідного розчину. В даному випадку при застосуванні методу трилонометрії залишків іонів жорсткості не зафіксовано.

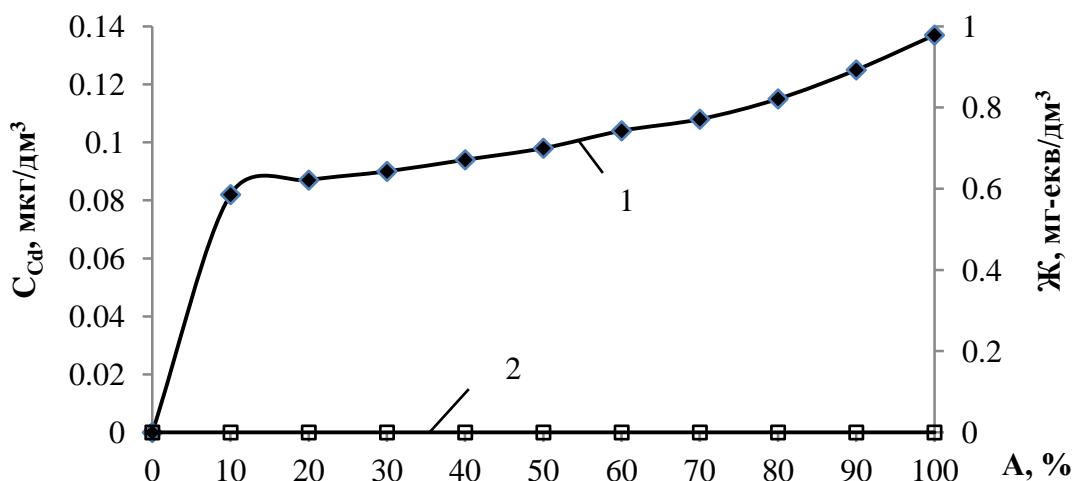


Рис. 4.41 – Залежність концентрації іонів кадмію (1) та жорсткості (2) в перміаті від ступеня відбору перміату при фільтруванні натрійкатионованої води через зворотньоосмотичну мембрану низького тиску DOW Filmtec Eco PRO з концентрацією кадмію $8,90 \text{ мкг/дм}^3$ ($\text{Ж} = 0,11 \text{ мг-екв/дм}^3$) ($P = 0,4 \text{ МПа}$)

Подібні результати отримано при вилученні з водопровідної води іонів нікелю. В даному випадку, як і при нанофільтраційному очищенні води, наявність у розчинах іонів жорсткості та гідрокарбонат-іонів суттєво знижує ефективність вилучення нікелю з води при зворотньоосмотичному фільтруванні (рис. 4.42).

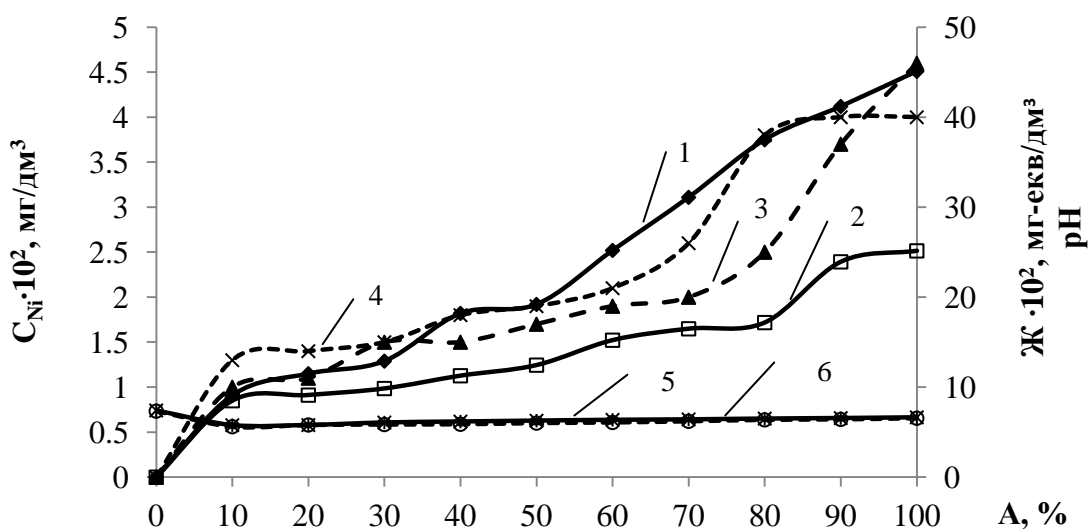


Рис. 4.42 – Залежність концентрації іонів нікелю (1; 2) та жорсткості (3; 4) в перміаті та рН (5; 6) від ступеню відбору перміату при фільтруванні розчинів через зворотньоосмотичну мембрану низького тиску Filmtec TW 30-1812-50 з концентрацією нікелю $0,1582 \text{ мг/дм}^3$ (1; 3; 5) ($\text{pH} = 7,43$, $\text{Ж} = 5,00 \text{ мг-екв/дм}^3$) та $0,1604 \text{ мг/дм}^3$ (2; 4; 6) ($\text{pH} = 7,34$, $\text{Ж} = 4,80 \text{ мг-екв/дм}^3$) ($P = 0,4 \text{ МПа}$) при використанні комплексона НТМФК із концентрацією 50 мг/дм^3 (2; 4; 6)

Залишкові концентрації нікелю сягають 9 – 45 мкг/дм³. При використанні комплексона НТМФК в концентрації 50 мг/дм³ концентрація нікелю у перміаті сягає 8,5 – 25,2 мкг/дм³.

Як було показано раніше (рис. 4.22), при попередній обробці води на аніоніті в основній формі нікель видаляється з води повністю. У даному випадку селективність мембрани Filmtec TW 30-1812-50 по нікелю сягала 71 – 95 % (рис. 4.43). Ступінь видалення іонів жорсткості сягав 99,90 – 99,97 %.

При цьому відхилення реальних значень концентрацій нікелю в концентратах від теоретично розрахованих було в межах 1,71 – 4,93 % (рис. 4.44).

По іонах жорсткості значення були також близькими. Але, враховуючи відносно низьку селективність мембрани по нікелю, даний метод недоцільно використовувати для концентрування даних іонів з надрозведених розчинів. Для вирішення даної задачі необхідно застосовувати попередню обробку води на аніонообмінному фільтрі в основній формі.

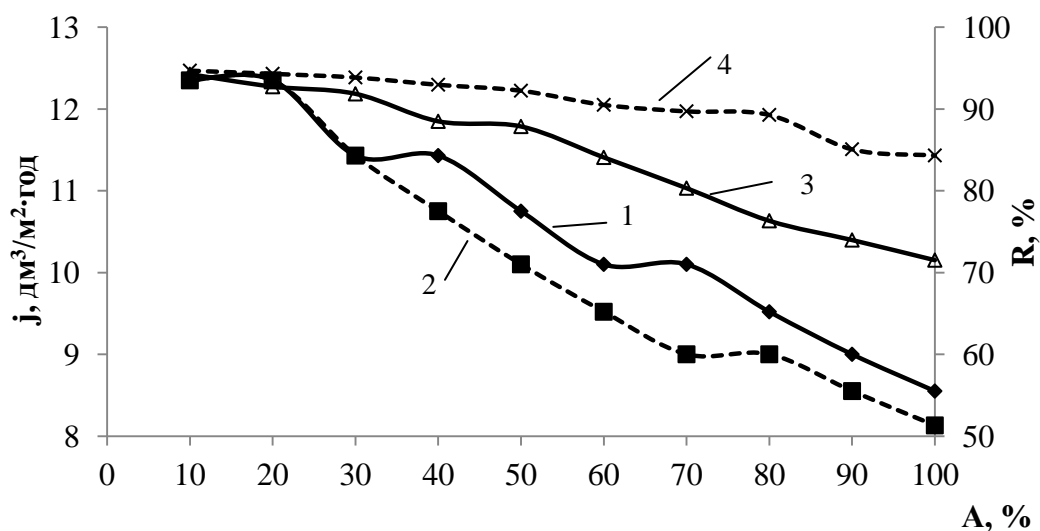


Рис. 4.43 – Залежність продуктивності (1; 2) мембрани низького тиску Filmtec TW 30-1812-50 та її селективності (3; 4) по іонах нікелю від ступеню відбору перміату при фільтруванні розчину сульфату нікелю у водопровідній воді з концентрацією нікелю 0,1582 мг/дм³ (1; 3) (рН = 7,43, Ж = 5,00 мг-екв/дм³) та 0,1604 мг/дм³ (2; 4) (рН = 7,34, Ж = 4,80 мг-екв/дм³) (Р = 0,4 МПа) при використанні комплексона НТМФК із концентрацією 50 (2; 4) мг/дм³

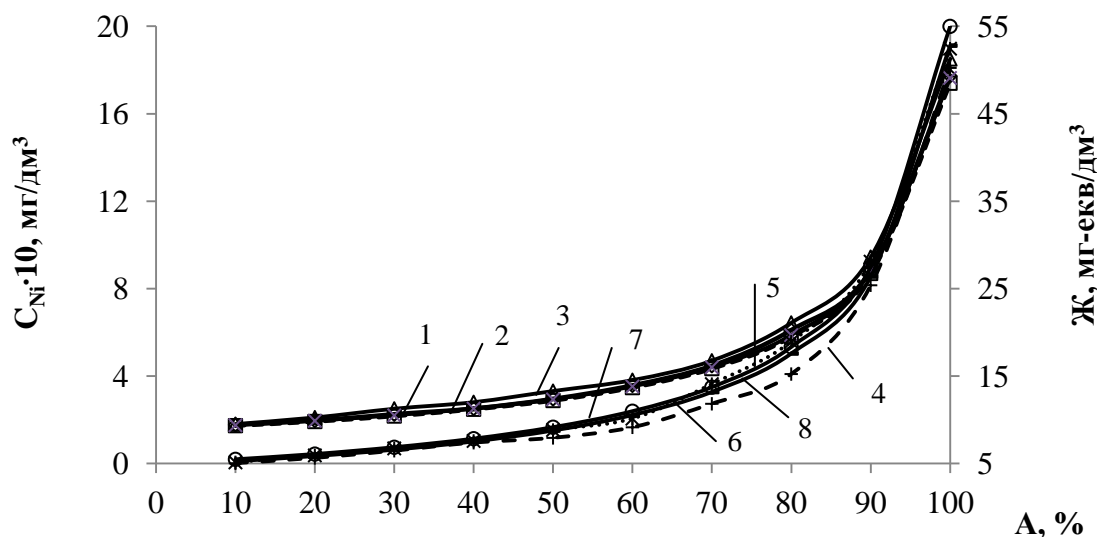


Рис. 4.44 – Залежність концентрації іонів нікелю (1; 2; 3; 4) та жорсткості (5; 6; 7; 8) в концентраті (1; 3; 5; 7) та теоретично розрахованої в концентраті (2; 4; 6; 8) від ступеню відбору перміату при фільтруванні розчинів через зворотньоосмотичну мембрану низького тиску Filmtec TW 30-1812-50 з концентрацією нікелю $0,1582 \text{ мг/дм}^3$ (1; 2; 5; 6) ($\text{pH} = 7,43$, $\text{Ж} = 5,00 \text{ мг-екв/дм}^3$) та $0,1604 \text{ мг/дм}^3$ (3; 4; 7; 8) ($\text{pH} = 7,34$, $\text{Ж} = 4,80 \text{ мг-екв/дм}^3$) ($P = 0,4 \text{ МПа}$) при використанні комплексона НТМФК із концентрацією $50 \text{ (3; 4; 7; 8) мг/дм}^3$

4.3 Застосування баромембранних процесів при глибокому очищенні води від іонів важких металів та концентруванні їх з надрозведених розчинів

4.3.1 Принципова технологічна схема глибокого очищення води від іонів міді та свинцю

Принципову технологічну схему по глибокому очищенні води від іонів міді та свинцю представлено на рис. 4.45.

Дана технологія передбачає додавання у воду, що містить іони міді в низьких концентраціях, нітрилотриметиленфосфенової кислоти в концентрації $25 - 50 \text{ мг/дм}^3$. В разі наявності іонів свинцю у воду додають соду в концентрації $20 - 25 \text{ мг-екв/дм}^3$. Після контакту реагенту з водою у реакторі (5) протягом $20 - 30$ хвилин її під тиском $0,2 - 0,4 \text{ МПа}$ подають на нанофільтраційну уста-

новку (7).

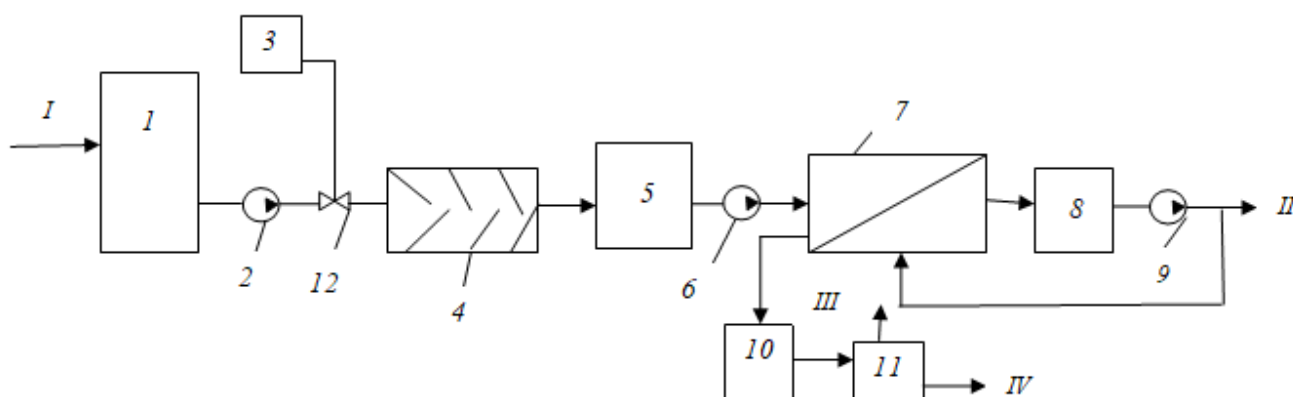


Рис. 4.45 – Принципова технологічна схема глибоко очищення води від іонів міді та свинцю: 1 – приймальна камера; 2; 6; 9 – насоси; 3 – витратний бак розчину реагенту; 4 – змішувач; 5 – реактор; 7 – нанofільтраційна установка; 8 – резервуар перміату; 10 – резервуар концентрату; 11 – випарна установка; 12 – ежектор; *I* – подача води; *II* – подача води до споживача; *III* – відведення конденсату; *IV* – осад на аналіз та переробку

Перміат, повністю очищений від іонів міді та свинцю, використовують за призначенням. Концентрат у кількості 5 – 10 % від вихідної води подають на випарну установку. Кубовий залишок розчиняють у соляній або азотній кислоті і відправляють на аналіз, при великих об'ємах води направляють на переробку електродіалізом з отриманням відновлених металів [237].

Слід відмітити, що при випаровуванні розчинів металів, як це видно на прикладі випаровування розчинів міді (табл. 4.7), втрати відносно незначні і мало впливають на точність аналізу.

Таблиці 4.7 – Вихід іонів міді при випаровуванні розведених розчинів сульфату міді

№ пр.	V, см ³	C _{Cu} ²⁺ , мг/дм ³			Вихід, В, %
		Вихідна	Концентрат (пр.)	Концентрат (теор.)	
1	100	0,240	0,93	0,96	96,88
2	100	0,03423	0,3350	0,3423	97,87
3	100	0,00161	0,01528	0,0161	94,97
4	1000	1,429·10 ⁻⁶	1,198·10 ⁻⁴	1,429·10 ⁻⁴	83,84

Лише при концентрації міді $1,429 \cdot 10^{-3}$ мкг/дм³ вихід по міді знизився до 83,84 %, що цілком задовільно для такої низької концентрації металу.

Дану технологічну схему можна застосовувати як для глибокого очищення від згаданих металів при отриманні значних об'ємів води, так і при концентруванні розчинів в процесах пробопідготовки при проведенні хімічного аналізу розчинів.

4.3.2 Принципова технологічна схема глибокого очищення води від іонів міді, кадмію, нікелю та цинку

В даному випадку технологія основана на використанні комплексонів (ОЕДФК та НТМФК) з попереднім очищенням води від гідрокарбонатів на високоосновному аніоніті в основній формі.

Принципову технологічну схему представлено на рис. 4.46.

Згідно з приведеною на рис 4.46 схемою на першій стадії воду обробляють на високоосновному аніоніті в основній формі. При цьому з води вилучаються аніони (гідрокарбонати, хлориди, сульфати), частково (у відстійнику 6) виділяються іони жорсткості, якщо є, то практично повністю виділяються іони свинцю. Після обробки води комплексонами на нанофільтраційній установці з неї повністю виділяються іони міді, кадмію або нікелю. Якщо присутні, то на 70 – 80 % виділяються іони цинку, незалежно від початкової концентрації. Їх залишкова концентрація не перевищує 50 мкг/дм³, що значно нижче допустимих нормативних значень. При необхідності їх можна повністю виділити на фільтрах змішаної дії.

Крім іонів важких металів на нанофільтраційній установці виділяється більше 90 % іонів жорсткості.

Для переробки концентрату його повністю випаровують, а сухий залишок направляють на переробку.

В разі концентрування розчину при підготовці проб для аналізу схема суттєво спрощується.

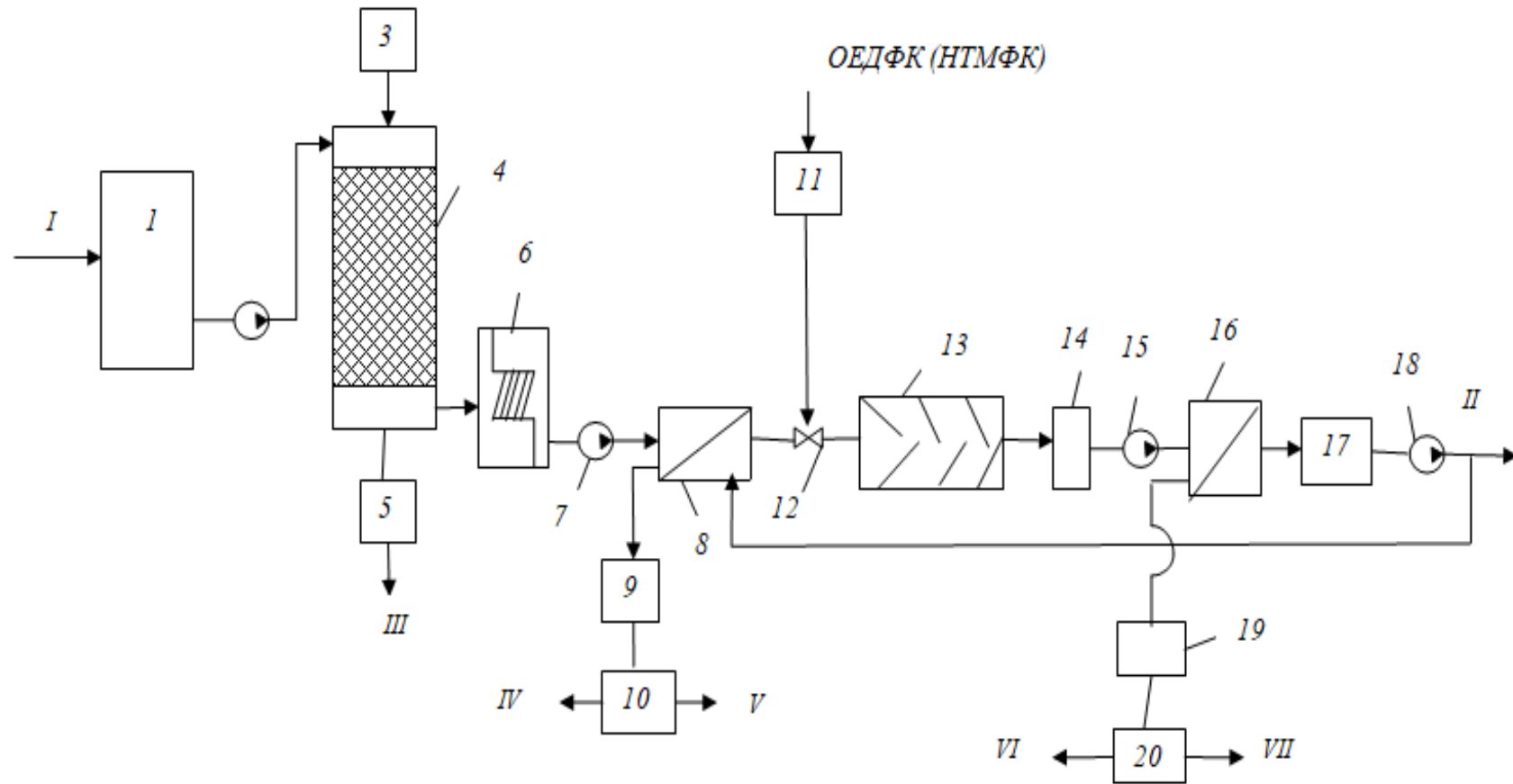


Рис. 4.46 – Принципова технологічна схема доочищення води від іонів міді, нікелю та кадмію: 1 – приймальна камера; 2; 7; 15; 18 – насоси; 3 – витратний бак розчину лугу; 4 – аніонообмінний фільтр (АВ-17-8, OH^- -форма); 5 – резервуар лужних розчинів; 6 – тонкошаровий відстійник; 8 – ультрафільтраційна установка; 9 – резервуар промивних вод; 10 – фільтр-прес; 11 – витратний бак розчину комплексону; 12 – ежектор; 13 – змішувач; 14 – реактор; 16 – нанофільтраційна установка; 17 – резервуар чистої води; 19 – резервуар концентрату; 20 – випарна установка; I – подача води; II – відведення води до споживача; III – розчин на нейтралізацію; IV – осад на переробку; V – фільтрат в резервуар 1; VI – конденсат в резервуар 1; VII – осад на переробку

Після обробки води на аніоніті (для аналізу міді ця стадія не потрібна) та після відстоювання фільтрату його доочищують на фільтрі синя стрічка, обробляють комплексом і фільтрують через нанофільтраційну мембрану досуха. Осад з мембрани змивають 2 М розчином HCl. Можливе збільшення концентрації металу на 2 – 3 порядки при об'ємі вихідного розчину 1 – 10 дм³.

Висновки до розділу 4

1. Показано доцільність застосування баромембранних методів в процесах очищення та концентрування сильно розведених розчинів, що містять іони важких металів

2. Встановлено, що застосування комплексонів ОЕДФК і НТМФК при пропусканні розчину сульфату міді з концентраціями 1 – 1·10⁻⁸ мг/дм³ через нанофільтраційну мембрану забезпечують повне її виділення з води. При фільтруванні розчинів сульфату міді через зворотньоосмотичну мембрану також вдалось досягти повного її вилучення. Продуктивність мембрани знижувалась із збільшенням ступеню відбору перміату.

3. Показано, що повного вилучення іонів цинку та кадмію в процесах нанофільтраційного очищення розчинів вдалось досягти тільки при використанні ОЕДФК, а іонів нікелю – при використанні НТМФК. Покращення ефективності вилучення нікелю, цинку та кадмію з водопровідної води вдалось досягти при попередньому очищенні розчинів від гідрокарбонатів, хлоридів та сульфатів шляхом пропускання через високоосновний аніоніт АВ-17-8.

4. Встановлено, що використані комплекси ОЕДФК, НТМФК, Акватон, Трилон Б та ДДТН не впливають на селективність мембрани при виділенні іонів свинцю. Іони свинцю виділяються з води кількісно при співосажденні карбонату свинцю з карбонатом кальцію при використанні мембрани ОПМН-П.

5. В процесах вилучення іонів цинку та нікелю через зворотньоосмотичну мембрану її селективність є низькою, тому даний метод недоцільно використовувати для концентрування іонів цинку та нікелю. При вилученні іонів кадмію

селективність мембрани складала 91 – 96 %.

6. Запропоновані технологічні схеми глибокого очищення води від іонів важких металів та методи концентрування їх сильно розведених розчинів, що дозволяють отримувати очищену воду та підвищують точність аналізу.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі досліджені надійні та перспективні методи глибокого очищення та концентрування розведених розчинів важких металів.

1. Показано, що ефективність іонообмінного вилучення іонів міді з води на катіонітах КУ-2-8 та DOWEX-МАС-3 залежить від концентрації їх у розчинах, форми іоніту і об'єму розчину. Вивчено процеси десорбції іонів міді з іонітів розчинами соляної кислоти та хлориду натрію. Показано, що ступінь десорбції катіонів збільшується із підвищенням кислотності розчинів.

2. Встановлено, що при сорбції іонів міді та свинцю із сильно розведених розчинів ефективність сорбції залежить від початкової концентрації іонів важких металів у розчині. Так, концентрування розчинів іонів міді на катіонітах доцільно при її концентрації до 1 мкг/дм^3 , концентрування розчинів свинцю можливе при використанні слабкокислотного катіоніту.

3. Визначено залежність ефективності вилучення металів при використанні фільтрів змішаної дії від концентрації розчинів та об'єму іоніту. Концентрацію іонів міді вдалось знизити до $0,053 \text{ мкг/дм}^3$ за вихідної її концентрації 144 мкг/дм^3 , також досягнуто повного вилучення іонів цинку, кадмію та нікелю. Після регенерації фільтра змішаної дії розчинами соляної кислоти вдалось підвищити концентрацію іонів важких металів на 1 – 2 порядки.

4. Показано, що при вилученні іонів цинку, кадмію та нікелю із розведених розчинів при використанні сильно- та слабкокислотних катіонітів селективність була вищою за іонами кадмію. Встановлено, що ступінь вилучення іонів цинку, кадмію та нікелю залежить від форми іоніту. Вивчено ефективність десорбції іонів важких металів розчинами 2М та 4М соляної кислоти та розчином 2М хлориду амонію.

5. Встановлено, що застосування комплексонів ОЕДФК і НТМФК при пропусканні розчину сульфату міді з концентраціями $1 - 1 \cdot 10^{-8} \text{ мг/дм}^3$ через на-нофільтраційну мембрану забезпечують повне видалення міді з води. При фільтруванні розчинів сульфату міді через зворотньоосмотичну мембрану також

вдалось досягти повного вилучення металу. Продуктивність мембрани знижувалась із збільшенням ступеня відбору перміату.

6. Показано, що повного вилучення іонів цинку та кадмію в процесах на-нофільтраційного очищення розчинів вдалось досягти тільки при використанні ОЕДФК, а іонів нікелю – при використанні НТМФК. Покращення ефективності вилучення нікелю, цинку та кадмію з водопровідної води вдалось досягти при попередньому пропусканні розчинів крізь високоосновний аніоніт АВ-17-8.

7. Встановлено, що в процесах вилучення іонів кадмію через зворотньоосмотичну мембрану селективність її складала 91 – 96 %. Даний метод недоцільно використовувати для концентрування іонів цинку та нікелю.

8. Запропоновано технологічні схеми глибокого очищення води від іонів важких металів та концентрування їх розведених розчинів, що дозволяють отримувати очищену воду та підвищують точність аналізу.

СПИСОК ВИОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Gomelya N. Evaluation of cationite efficiency during extraction of heavy metal ions from diluted solutions [Оцінка ефективності катіоніту при вилученні іонів важких металів із розведених розчинів] / N. Gomelya, V. Ivanova, V. Galimova, J. Nosachova, T. Shabliy // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – № 5/6 (89). – P. 4 – 10.

2. Гомеля М. Д. Концентрування катіонів важких металів на прикладі іонів міді при застосуванні катіоніту КУ-2-8 / М. Д. Гомеля, В. П. Іванова, В. С. Камаєв, Ю. А. Марущак // Щоквартальний науково-практичний журнал «Інтегровані технології та енергозбереження». – 2017 р. – № 4. – С. 70 – 75.

3. Гомеля М. Ефективність вилучення іонів важких металів з розведених розчинів іонообмінним методом / М. Гомеля, В. Іванова, І. Трус // Науковий журнал «Технічні науки та технології». – 2017. – № 4(10). – С. 154 – 162.

4. Гомеля Н. Д. Оценка эффективности баромембранных методов при очистке воды от ионов тяжелых металлов / Н. Д. Гомеля, В. П. Иванова // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2018. – № 1. – С. 62 – 68.

5. Гомеля М. Д. Застосування баромембранных методів в процесі очищення води від іонів важких металів / М. Д. Гомеля, В. П. Іванова, І. М. Трус, Є. С. Булгаков // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2018. – № 3. – С. 23 – 27.

6. Гомеля Н. Д. Эффективность использования баромембранных методов в процессах глубокой очистки воды от ионов тяжелых металлов / Н. Д. Гомеля, В. П. Иванова, Е. И. Иваненко, В. М. Галимова // Вчені записки ТНУ імені В. І. Вернадського. Серія: технічні науки. – 2018. – Т. 29 (68) Ч. 2, № 4. – С. 94 – 98.

7. Гомеля М. Д. Визначення сорбційної здатності іоніту при вилученні іонів міді з води / М. Д. Гомеля, В. П. Іванова, В. С. Камаєв, Ю. А. Марущак // Науково-технічний збірник «Проблеми водопостачання, водовідведення та гідрравліки». – 2017 р. – № 28. – С. 84 – 91.

8. Малін В. П. (Іванова В. П.) Оцінка ефективності катіоніту КУ-2-8 при вилученні йонів міді з води в присутності йонів жорсткості / В. П. Малін (В. П. Іванова), М. Д. Гомеля, В. М. Галімова // Науково-технічні вісті «Вода і водоочисні технології». – 2016. – № 2 (19). – С. 10 – 19.

9. Малін В. П. (Іванова В. П.) Ефективність застосування катіоніту КУ-2-8 при вилученні йонів міді з води в присутності йонів жорсткості / В. П. Малін (В. П. Іванова), М. Д. Гомеля, В. М. Галімова // Науково-технічний збірник «Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки». – 2016. – № 26. – С. 45 – 55.

10. Гомеля М. Д. Концентрування йонів міді та визначення ефективності її десорбції з катіонітів в динамічних умовах / М. Д. Гомеля, В. П. Малін (В. П. Іванова), В. М. Галімова // Науково-технічний збірник «Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки». – 2016. – № 27. – С. 78 – 84.

11. Гомеля М. Д. Вилучення йонів міді з води із застосуванням слабокислотного катіоніту DOWEX-МАС-3 / М. Д. Гомеля, В. П. Малін (В. П. Іванова), О. В. Глушко // Вісник Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут". Серія "Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження". – 2016. – №1(15). – С. 60 – 66.

12. Гомеля М. Д. Доцільність застосування слабокислотного катіоніту КУ-2-8 при вилученні йонів міді з водних розчинів / М. Д. Гомеля, В. П. Малін (В. П. Іванова), О. В. Глушко // ХІХ Міжнародна науково-практична конференція «Екологія. Людина. Суспільство», 12 – 13 травня 2016 р.: мат. конф. – Київ, 2016. – С. 86.

13. Гомеля М. Д. Важкі метали в природних водах та способи їх очистки / М. Д. Гомеля, В. П. Малін (В. П. Іванова), О. В. Глушко // VII Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості», 26 – 27 квітня 2016 р.: мат. конф. – Одеса, 2016. – С. 134 – 138.

14. Гомеля М. Д. Концентрування катіонів важких металів на прикладі йонів міді в процесах пробопідготовки / М. Д. Гомеля, В. П. Малін

(В. П. Іванова) // X Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених і студентів «Екологічна безпека держави», 21 квітня 2016 р.: тези доп. – Київ, 2016. – С. 64.

15. Гомеля М. Д. Сорбційні властивості слабокислотного катіоніту DOWEX MAC-3 при вилученні міді з водних розчинів / М. Д. Гомеля, В. П. Малін (В. П. Іванова), В. М. Галімова // Матеріали XI Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні», 20 – 22 травня 2016 р.: мат. конф. – Миколаїв, 2016. – С. 56 – 59.

16. Малін В. П. (Іванова В. П.) Контроль вмісту важких металів в природних водах та шляхи їх вилучення / В. П. Малін (В. П. Іванова) // Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія і природокористування в системі оптимізації відносин природи і суспільства», 24 – 25 березня 2016 р.: мат. конф. – Тернопіль, 2016. – С. 53 – 55.

17. Малін В. П. (Іванова В. П.) Вміст іонів міді в природних водах та методи її іонообмінного вилучення / В. П. Малін (В. П. Іванова), М. Д. Гомеля, О. В. Глушко IV Міжнародна науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», 26 – 28 жовтня 2016 р.: мат. конф. – Київ, 2016. – С. 122 – 124.

18. Малін В. П. (Іванова В. П.) Ефективність застосування слабокислотного катіоніту DOWEX MAC-3 при вилученні іонів міді з води / В. П. Малін (В. П. Іванова), М. Д. Гомеля // 4-й Міжнародний конгрес «Сталий розвиток: Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування», 21 – 23 вересня 2016 р.: тези доп. – Львів, 2016. – С. 125.

19. Гомеля М. Д. Іонообмінне вилучення іонів міді з водних розчинів в присутності іонів жорсткості / М. Д. Гомеля, В. П. Малін (В. П. Іванова), В. М. Галімова // Зб. наук. статей XII Всеукраїнських наукових Таліївських читань "Охорона довкілля", 14 – 15 квітня 2016 р.: тези доп. – Харків, 2016. – С. 25 – 28.

20. Малін В. П. (Іванова В. П.) Вивчення ефективності процесів регенерації слабокислотного катіоніту кислими та сольовими розчинами / В. П. Малін

(В. П. Іванова), М. Д. Гомеля, О. В. Глушко // Матеріали IV Міжнародної наукової конференції молодих вчених «Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування», 01 – 02 грудня 2016 р.: мат. конф. – Харків, 2016. – С. 173 – 174.

21. Малін В. П. (Іванова В. П.) Визначення ефективності десорбції міді з катіоніту КУ-2-8 в динамічних умовах / В. П. Малін (В. П. Іванова), М. Д. Гомеля // Матеріали VI Всеукраїнської науково-практичної конференції викладачів, аспірантів та студентів «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку», 7 – 15 листопада 2016 р.: мат. конф. – Ірпінь, 2016. – С. 142 – 143.

22. Іванова В. П. Ефективність десорбції іонів міді з сильнокислотного катіоніту кислими розчинами / В. П. Іванова, М. Д. Гомеля, Ю. А. Марущак // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Екогеофорум – 2017», 22 – 25 березня 2017 р.: мат. конф. – Івано-Франківськ, 2017. – С. 131 – 132.

23. Іванова В. П. Ефективність десорбції іонів міді із слабокислотного катіоніту в статичних умовах / В. П. Іванова, О. В. Глушко, М. Д. Гомеля // Четвертий студентський конгрес «Захист навколишнього середовища. Збалансоване природокористування», 26 – 27 квітня 2017 р.: тези доп. – Львів, 2017. – С. 42 – 44.

24. Іванова В. П. Визначення сорбційної здатності іоніту по іонах міді в статичних умовах / В. П. Іванова, Л. І. Бутченко // XI Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених і студентів, 20 квітня 2017 р.: тези доп. – Київ, 2017. – С. 52.

25. Гомеля М. Д. Ефективність використання катіонітів в процесах концентрування іонів важких металів із сильно розведених розчинів / М. Д. Гомеля, В. П. Іванова, О. В. Глушко // Матеріали XII Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні», 22 – 24 вересня 2017 р.: мат. конф. – Миколаїв, 2017. – С. 80 – 83.

26. Іванова В. П. Використання баромембранних методів при очищенні

води від іонів важких металів / В. П. Іванова, М. Д. Гомеля, Ю. А. Марущак // V Міжнародна науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», 26 – 27 жовтня 2017 р.: мат. конф. – Київ, 2017. – С. 115 – 117.

27. Іванова В. П. Ефективність використання фільтрів змішаної дії при вилученні іонів важких металів з розведених розчинів / В. П. Іванова, М. Д. Гомеля // Матеріали VII Всеукраїнської науково-практичної Інтернет-конференції «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку», 13 – 20 листопада 2017 р.: мат. конф. – Ірпінь, 2017. – С. 50 – 52.

28. Марущак Ю. А. Ефективність використання нанофільтрації при очищенні води від іонів важких металів / Ю. А. Марущак, В. П. Іванова // Збірник тез доповідей XIII міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання», 29 – 30 листопада 2017 р.: тези доп. – Київ, 2017. – С. 65 – 67.

29. Гомеля М. Д. Використання сорбентів при вилученні іонів міді з водних розчинів / М. Д. Гомеля, В. П. Іванова, В. М. Галімова // Збірник матеріалів V Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні проблеми біології, екології та хімії», 26 – 28 квітня 2017 р.: мат. конф. – Запоріжжя, 2017. – С. 201 – 202.

30. Гомеля М. Д. Використання нанофільтрації при очищенні води від іонів кадмію та свинцю / М. Д. Гомеля, В. П. Іванова, К. С. Сенькова // Матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної Інтернет-конференції «Економіка природокористування: стан, проблеми, перспективи», 12 – 18 березня 2018 р.: мат. конф. – Ірпінь, 2018. – С. 28 – 30.

31. Гомеля М. Д. Оцінка ефективності іонообмінного вилучення іонів міді та свинцю з розведених розчинів / М. Д. Гомеля, В. П. Іванова, Є. С. Булгаков // Матеріали II Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих науковців з міжнародною участю «Актуальні проблеми сучасної хімії», 24 – 25 травня 2018 р.: мат. конф. – Миколаїв, 2018. – С. 23 – 24.

32. Николайкин Н. И. Экология / Н. И. Николайкин, Н. Е. Николайкина,

О. П. Мелехова. – М.: Дрофа, 2004. – 621 с.

33. Линник П. Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П. Н. Линник, Б. И. Набиванец. – Л., Гидрометеиздат, 1986. – 270 с.

34. Линник П. Н. Содержание и особенности распределения алюминия, железа и меди среди их форм нахождения в воде некоторых Шацких озер / П. Н. Линник, В. А. Жежеря, Р. П. Линник, Я. С. Иванечко // Экологическая химия. – 2012. – Т. 21. – №2. – С. 98 – 111.

35. Давыдова О. А. Влияние физико-химических факторов на содержание тяжелых металлов в водных экосистемах / О. А. Давыдова, Е. С. Климов, Е. С. Ваганова, А. С. Ваганов. – Ульяновск, УлГТУ, 2014. – 167 с.

36. Мороз Н. А. Обобщение многолетних исследований воздействия тяжёлых металлов на живые организмы / Н. А. Мороз // Сборник научных трудов Севастопольского национального университета ядерной энергии и промышленности. – 2012. – Т. 42. – №2. – С. 104 – 111.

37. Дудник С. В. Водна токсикологія: основні теоретичні положення та їхнє практичне застосування [Монографія] / С. В. Дудник, М. Ю. Євтушенко. – К.: Вид-во Українського фітосоціологічного центру, 2013. – 297 с.

38. Євтушенко М. Ю. Токсикологічні проблеми Шацьких озер / М. Ю. Євтушенко, С. В. Дудник, Ю. А. Глебова // Наукові доповіді НУБіП України, 2010. – №6 (22) – С. 15.

39. Методические основы оценки и регламентирования антропогенного влияния на качество поверхностных вод / под ред. А.В.Караушева – Л.: Гидрометеиздат, 1987. – 285 с.

40. Путилина В. С. Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия, параметры и механизмы адсорбции / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова. – Учреждение Рос. акад. наук Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния РАН, Учреждение Рос. акад. наук Ин-т геоэкологии им. Е. М. Сергеева РАН. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2009. – 155 с.

41. Никаноров А. М. Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах / А. М. Никаноров, А. В. Жулидов. – СПб.: Гидрометеиздат, 1991. – 312 с.
42. Мур Дж. Тяжелые металлы в природных водах / Дж. Мур, С. Рамамурти. – М.: Мир, 1987. – 286 с.
43. Алексеева А. А. Очистка вод от ионов тяжелых металлов биосорбционными материалами на основе опада лиственных деревьев / А. А. Алексеева, И. Г. Шайхиев, С. В. Степанова // Известия уфимского научного центра РАН. – 2015. – № 3. – С. 19 – 30.
44. Пшинко Г. Н. Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов Zn/Al-слоистым двойным гидроксидом, интеркалированным $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - ионами / Г. Н. Пшинко, Л. Н. Пузырная, Б. П. Яцик, А. А. Косоруков, В. Я. Демченко // Укр. хим. журнал. – 2016. – Т. 82. – № 2. – С. 100 – 106.
45. Barakat M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater [Нові тенденції у видаленні важких металів з промислових стічних вод] / M. A. Barakat // Arabian Journal of Chemistry. – 2011. – № 4. – P. 361 – 377.
46. Sarabjeet Singh Ahluwalia Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals of wastewater [Мікробна і рослинна біомаса для видалення важких металів стічних вод] / Singh Ahluwalia Sarabjeet, Goyal Dinesh // Bioresource Technology. – 2007. – № 98. – P. 2243 – 2257.
47. Илларионова Е. А. Химико-токсикологический анализ тяжелых металлов: учебное пособие / Е.А. Илларионова, И.П. Сыроватский; ГФБОУ ВО ИГМУ Минздрава России, кафедра фармацевтической и токсикологической химии. – Иркутск: ИГМУ, 2016. – 58 с.
48. Екологічна безпека водних екосистем і моніторинг якості води: навч. посібник / М. Д. Гомеля, Т. О. Шаблій, В. А. Копілевич, В. М. Галімова, Р. В. Лаврик, І. В. Суровцев. – Під заг. ред. М. Д. Гомеля, 2013 р. – 143 с.
49. Тепла Г. А. Важкі метали як фактор забруднення навколишнього середовища / Г. А. Тепла // Астраханський вісник екологічної освіти. – 2013. – Т. 23. – № 1. – С. 182 – 192.

50. Филенко О. Ф. Основы водной токсикологии / О. Ф. Филенко, И. В. Михеева. – М.: Колос, 2007. – 144 с.
51. Шекк П. В. Нормативні показники якості вод рибогосподарських водойм: Конспект лекцій / П. В. Шекк, М. В. Захарова. – Одеса; Екологія, 2008. – 116 с.
52. Paulino A. T. Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters [Новий сорбент, що базується на основі хризалітів шовковичного черв'яка для видалення важких металів зі стічних вод] / A. T. Paulino, F. A. Minasse, M. R. Guilherme, A.V. Reis, E. C. Muniz, J. J. Nozaki // *Colloid Interface Sci.* – 2006. – № 301. – P. 479 – 487.
53. Oyaro N. The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in Nairobi, Kenya [Вміст Pb, Cu, Zn і Cd в м'ясі в Найробі, Кенія] / N. Oyaro, O. Juddy, E. N. M. Murago, E. Gitonga // *Int. J. Food Agric. Environ.* – 2007. – № 5. – P. 119 – 121.
54. Державні санітарні норми та правила «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною»; ДСанПіН 2.2.4–171-10. – Київ, 2010.
55. Моисеенко Т. И. Водная экотоксикология: Теоретические и прикладные аспекты / Т. И. Моисеенко. – М.: Наука, 2009. – 400 с.
56. Токсикологическая химия. Метаболизм и анализ токсикантов: учебник для вузов / Под ред. Н. И. Калетиной. – М., ГЭОТАР-МЕД, 2008. – 1015 с.
57. Дудник С. В. Водна токсикологія: основні теоретичні положення та їхнє практичне застосування [Монографія] / С. В. Дудник, М. Ю. Євтушенко. – К.: Вид-во Українського фітосоціологічного центру, 2013. – 297 с.
58. Никифорова Л. О. Влияние тяжелых металлов на процессы биохимического окисления органических веществ: теория и практика / Л. О. Никифорова, Л. М. Белопольский. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 78 с.
59. Вигдорович В. И. Влияние pH на сорбцию глауконитом ГБРТО ионов железа (II), меди (II) и свинца (II) из разбавленных растворов / В. И. Вигдорович, Е. П. Богданова, Л. Е. Цыганкова, Д. В. Николенко // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2011. – Т. 11. – № 6. – С. 913 – 921.

60. Khezami I. Removal of chromium (VI) from aqueous solution by nactivated carbons: kinetic and equilibrium studies [Видалення хрому (VI) з водного розчину шляхом інактивованого вуглецю: кінетичні та рівноважні дослідження] / I. Khezami, R. Capart // *Hazard. Mater.* – 2005. – P. 223 – 231.

61. Золотов Ю. А. Разделение и концентрирование веществ: место в химическом анализе / Ю. А. Золотов // *Журнал «Заводская лаборатория. Диагностика материалов»*. – 2012. – Т. 78. – № 1. – С. 5 – 6.

62. Сорбционное концентрирование микроэлементов из растворов. Применение в неорганическом анализе / Золотов Ю. А., Цизин Г. И., Дмитриенко С. Г., Моросанова Е. И. – М.: Наука. – 2007. – 320 с.

63. Москвин Л. Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л. Н. Москвин, О. В. Родинков. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011. – 352 с.

64. Цизин Г. И. Развитие методов концентрирования микрокомпонентов в России (1991 – 2010) / Г. И. Цизин // *Журн. аналит. химии*. – 2011. – Т. 66. – № 11. – С. 1135 – 1143.

65. Неудачина Л. К. Новые хелатные сорбенты: свойства и применение для сорбционно-спектроскопического определения ионов переходных металлов / Л. К. Неудачина, А. В. Нестов, Н. В. Баранова, В. А. Старцев // *Аналитика и контроль*. – 2011. – Т. 15. – № 2. – С. 238 – 250.

66. Чмиленко Ф. О. Фотометричне визначення іонів плюмбуму (II) в водних розчинах з модифікованим бісазобарвником стильбазо / Ф. О. Чмиленко, Л. П. Жук, Н. М. Смітюк, М. В. Воевудський, А. О. Топорницька // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2013. – № 1 – С. 130 – 133.

67. ПНД Ф 14.1:2:4.48-96. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций ионов меди в природных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца. – М.: ФБУ «ФЦАО», 2011. – 20с.

68. Рева Т. Д. Сорбційно-фотометричне визначення іонів важких металів з водних розчинів / Т. Д. Рева // Український науково-медичний молодіжний журнал «Теоретична медицина». – 2012. – № 3. – С. 16 – 19.

69. Сухарева О. Ю. Екстракційно-фотометричне визначення деяких важких металів в об'єктах довкілля / О. Ю. Сухарева, С. М. Сухарев, В. С. Бабич // Науковий вісник УжНУ. Серія «Хімія». – 2010. – № 23. – С. 32 – 39.

70. Везенцев А. И. Исследование эффективности сорбции ионов Cu(II) и Pb(II) нативными формами монтмориллонитовых глин Белгородской области / А. И. Везенцев, Л. Ф. Голдовская, Н. А. Воловичева, С. В. Королькова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8. – № 5. – С. 807 – 811.

71. Чупрова Л. В. Физико-химические методы определения микроколичеств ионов меди в сточных водах / Л. В. Чупрова // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 11. – 5. – С. 864 – 867.

72. Илларионова Е. А. Химико-токсикологический анализ тяжелых металлов: учебн. пособие / Е. А. Илларионова, И. П. Сыроватский. – Иркутск, 2016. – 58 с.

73. Алемасова А. С. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия: учебное пособие / А. С. Алемасова, А. Н. Рокурн, И. А. Шевчук. – Донецк, 2003. – 327 с.

74. Зейналов Р. З. Концентрирование и определение меди, цинка и кадмия хелатообразующим модифицированным сорбентом / Р. З. Зейналов, С. Д. Тагаева, Н. И. Атаева // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17. – № 1. – С. 89 – 98.

75. Лосев В. Н. Применение кремнезема, модифицированного полигексаметиленганидином и 8-оксихинолин-5-сульфокислотой, для концентрирования и сорбционно-атомно-эмиссионного определения металлов в природных водах / В. Н. Лосев, С. Л. Дидух, Е. В. Буйко, С. И. Метелица, А. К. Трофимчук // Аналитика и контроль. – 2009. – Т. 13. – № 1. – С. 33 – 39.

76. Барсуков В. И. Применение метода атомно-абсорбционной спектроскопии для анализа различного состава воды / В. И. Барсуков, А. В. Краснова //

Вестник тамбовского государственного технического университета. – 2014. – Т. 20. – № 1. – С. 110 – 116.

77. Бурюкина П. А. Определение металлов в природных водах методом спектрофотометрии в сочетании с алгоритмом PLS / П. А. Бурюкина, И. В. Власова, К. А. Спиридонова // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18. – № 4. – С. 418 – 423.

78. Лосев В. Н. Кремнеземы, химически модифицированные серосодержащими группами, для концентрирования, разделения и определения благородных и цветных металлов: автореф. дис. на соискание уч. степени док. хим. Наук : спец. 02.00.02 «Аналитическая химия» / В. Н. Лосев. – Томск, 2007. – 43 с.

79. Duran C. Solid-phase extraction of Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Cd (II) and Pb (II) ions from environmental samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) [Екстракція із твердих фаз іонів Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Cd (II) та Pb (II) із зразків навколишнього середовища за допомогою пласти атомно-абсорбційної спектрометрії (FAAS)] / C. Duran // Journal of Hazardous Materials. – 2007. – V. 146. – № 1. – P. 347 – 355.

80. Natesh Kumar B. Spectrophotometric determination of nickel (II) in waters and soils: Novel chelating agents and their biological applications supported by DFT method [Спектрофотометричне визначення нікелю (II) у воді та ґрунтах: Нові хелатні агенти та їх біологічні застосування, що підтримуються методом ДПФ] / B. Natesh Kumar, S. Kanchi, M. I. Sabela, K. Bisetty, N. V. V. Jyothi // Karbala International Journal of Modern Science. – 2016. – V. 2. – № 4. – P. 239 – 250.

81. Патент 2361660 Россия, МПК B01J20/26 (2006.01), G01N33/18 (2006.01). Способ концентрирования и определения меди, свинца и кадмия / Татаева С. Д., Бюрнаева У. Г., Гасанова З. Г. – заявл. 04.06.2008., опубл. 20.07.2009.

82. Mohammad M. Simultaneous separation/preconcentration of ultra trace heavy metals in industrial wastewaters by dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic drop prior to determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry [Одночасне розділення / попереднє кон-

центрування ультра слідових важких металів у промислових стічних водах шляхом мікроекстракції дисперсійної рідинно-рідкої рідини на основі затверділої плаваючої органічної краплі графітової печі атомно-абсорбційною спектрометрією] / М. Mohammad, В. Mansoureh, М. А. Nasrin, В. Alieh // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – V. 186. – № 2 – 3. – Р. 1739 – 1743.

83. Рамазанов А. Ш. Сорбционное концентрирование ионов меди, цинка, кадмия и свинца из водных растворов природной глиной / А. Ш. Рамазанов, Г. К. Есмаил // *Вестник Дагестанского государственного университета*. – 2014. – № 1. – С. 179 – 183.

84. Татаева С. Д. Групповое концентрирование и спектроскопическое определение некоторых d-элементов / С. Д. Татаева, А. Ш. Рамазанов, К. Э. Магомедов // *Аналитика и контроль*. – 2012. – Т. 16. – № 4. – С. 394 – 398.

85. Никитина Н. А. Твердофазные аналитические реагенты на основе дифенилкарбазона / Н. А. Никитина, Е. А. Решетняк, И. В. Христенко, Ю. В. Холлин, Я. А. Бондаренко, В. Н. Шевченко, В. В. Хулап // *Вісник Харківського національного університету*. – 2012. – № 1026. – С. 200 – 211.

86. Починок Т. Б. Сорбционно-спектроскопическое определение Pb(II) с бромпирогаллоловым красным, иммобилизованным в отвержденный желатиновый гель / Т. Б. Починок, П. В. Анисимович, З. А. Темердашев, Е. А. Решетняк // *Аналитика и контроль*. – 2013. – Т. 17. – № 4. – С. 477 – 484.

87. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе / Ю. А. Золотов и [др.]. – М.: Наука, 2007. – 320 с.

88. Есмаил Г. К. Са-монтмориллонитовая глина и ее модификации для очистки вод и определения тяжелых металлов: дис. канд. хим. наук: 03.02.08 / Есмаил Гамил Касим Мохаммед; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Дагестанский государственный университет»; научн. рук. Рамазанов А. Ш. – Махачкала, 2016. – 110 с.

89. Пятницкий И. В. Маскирование и демаскирование в аналитической химии / И. В. Пятницкий, В. В. Сухан. – М.: Наука, 1990. – 222 с.

90. Левченко Л. М. Очистка сточных вод от примесей тяжелых металлов / Л. М. Левченко, А. К. Сагидуллин, В. В. Шемякин, О. В. Шуваева // Тезисы докладов X Международной научно-технической конференции «Современные проблемы экологии». – Тула. – 2014. – С. 16 – 20.

91. Дударев В. И. Сорбционное концентрирование тяжелых металлов и определение никеля в производственных растворах / В. И. Дударев, Е. Г. Филатова, Г. Н. Дударева, О. В. Климова, Л. А. Минаева, О. И. Рандин // Журнал «Заводская лаборатория. Диагностика материалов». – 2015. – Т.81. – № 1(1). – С. 16 – 23.

92. Лиховида В. О. Аналіз складу стічних вод інструментальними методами / В. О. Лиховида, Н. В. Кушнірук // Матеріали V Міжнародної науково-технічної конференції молодих учених та студентів. Актуальні задачі сучасних технологій. – Тернопіль, 17 – 18 листопада 2016. – С. 242.

93. Сыч Н. В. Сорбция ионов тяжелых металлов активными углями, полученными химическим активированием кизиловой косточки / Н. В. Сыч, С. И. Трофименко, В. М. Викарчук, А. М. Пузий, М. Ф. Ковтун // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2011. – Т. 2. – № 2. – С. 213 – 218.

94. Гончарук В. В. Сравнительное исследование извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов монтмориллонитом, модифицированным полиэтиленмином / В. В. Гончарук, Л. Н. Пузырная, Г. Н. Пшинко, А. А. Боголепов, В. Я. Демченко // Химия и технология воды. – 2011. – Т. 33. – №3. – С. 256 – 264.

95. Байгозин Д. В. Конкурентная сорбция катионов меди(II) и свинца(II) на синтетических волокнистых и гранулированных ионообменных материалах / Д. В. Байгозин, Л. М. Калинкина, А. Г. Митилинеос, А. Т. Кынин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. – № 3. – С. 502 – 510.

96. Натареєв С. В. Іонообмінна сорбція катионів важких металів катионітом LEWATIT S-100 / С. В. Натареєв, Т. Е. Никифорова, В. А. Козлов, А. Е. Кочетков // Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53. – № 8. – С. 30 – 33.

97. Шилина А. С. Сорбционная очистка природных и промышленных вод от катионов тяжелых металлов и радионуклидов новым типом высокотемпературного алюмосиликатного адсорбента / А. С. Шилина, В. К. Милинчук // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10. – № 2. – С. 237 – 245.

98. Сухарева О. Ю. Якість питної води децентралізованих джерел водопостачання мікрорайону Горяни / О. Ю. Сухарева, С. В. Делеган-Кокайко, Т. В. Макарович, С. М. Сухарев, Г. М. Коваль // Наук. вісник Ужгород. ун-ту «Хімія». – 2017. – №1(37). – С. 79 – 85.

99. Маслий А. И. Очистка техногенных вод и технологических растворов от ионов тяжелых металлов и мышьяка / А. И. Маслий, А. Г. Белобаба, Г. Р. Бочкарев, Г. И. Пушкарева, К. А. Коваленко // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – № 20. – С. 351 – 356.

100. Лосев В. Н. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение цветных и тяжелых металлов с использованием фитосорбентов / В. Н. Лосева, О. В. Буйко, Б. А. Величко // Журнал Сибірського федерального університету. Хімія 1. – 2010. – № 3. – С. 73 – 78.

101. Митракова Т. Н. Применение материалов естественного происхождения для сорбционной очистки сточных вод от ионов меди (II): дис. канд. техн. наук: 03.02.08 / Митракова Татьяна Николаевна; Министерство образования и науки Российской Федерации Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Курский государственный университет»; научн. рук. Лозинская Е. Ф. – Курск, 2017. – 126 с.

102. Кац Э. М. Сорбция тяжелых металлов Ni, Cd, Cr, Zn, Cu из поверхностной воды на природном и модифицированном клиноптилолитах / Э. М. Кац, В. А. Никашина, Я. В. Бычкова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13. – № 6. – С. 808 – 815.

103. Рамазанов А. Ш. Определение меди, цинка, кадмия и свинца в воде методом спектроскопии диффузного отражения / А. Ш. Рамазанов, Есмаил Гамил Касим // Аналитика и контроль. – 2015. – Т. 19. – № 3. – С. 259 – 267.

104. Нижник Т. Ю. Вилучення іонів важких металів із водних розчинів з використанням азотвмісного полімерного реагенту : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.21 «Технологія водоочищення» / Т. Ю. Нижник. – Київ, 2007. – 20 с.

105. Коган В. Т. Мобильный масс-спектрометр для определения тяжелых металлов в морской воде. Численное моделирование и экспериментальная проверка / В. Т. Коган, А. К. Павлов, Ю. В. Чичагов и др. // Журнал технической физики. – 2007. - №12. – С. 73 – 79.

106. Гальченко С. М. Рентгенофлуоресцентний метод визначення мікроелементного складу питної води / С. М. Гальченко, П. А. Коротков, Є. К. Кириленко // Науковий вісник КУЕІТУ. Нові технології. – 2009. – № 1(23). – С. 214 – 221.

107. Пат. 2071050 Россия, МПК G01N23/223. Способ определения тяжелых металлов в воде / Терлецкая А. В., Богословская Т. А., Борзаковский А. Е., Агеева И. А., Стрихарь О. Л. – заявл. 31.08.1992; опубл. 27.12.1996.

108. Пат. 2472582 Россия, МПК B01J20/281 (2006.01). Способ получения комплексообразующего сорбента (варианты) и его применение для рентгенофлуоресцентного определения тяжелых металлов в воде / Темердашев З. А., Коншин В. В., Коншина Д. Н. , Салов Д. И. – заявл. 04.08.2011; опубл. 20.01.2013.

109. Ширкин Л. А. Рентгенофлуоресцентный анализ объектов окружающей среды : учеб. пособие / Л. А. Ширкин; Владим. гос. ун-т. – Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, 2009. – 60 с.

110. Осколок К. В. Определение кобальта и ртути в воде методом рентгенофлуоресцентного анализа в режиме полного внешнего отражения с предварительным концентрированием на пенополиуретановом сорбенте / К. В. Оско-

лок, О. В. Моногарова, Н. В. Алов // Вестник московского университета, серия 2. Химия. – 2014. – Т. 55. – №4. – Стр. 203 – 206.

111. Лебедева Е. Л. Совместное определение ионов тяжелых металлов методом капиллярного зонного электрофореза / Е. Л. Лебедева, Л. К. Неудачина // Материалы всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез», Краснодар. – 2013. – С. 58.

112. Karjou J. Matrix effect on the detection limit and accuracy in total reflection X-ray fluorescence analysis of trace elements in environmental and biological samples [Матричний ефект на межі виявлення та точність у загальному аналізі рентгенівського флюоресценції мікроелементів у екологічних та біологічних зразках] / J. Karjou // Spectrochim. Acta. – 2007. – V. 62B. – № 2. – P. 177 – 181.

113. Alvarez A. M. Heavy metal analysis of rainwaters: A comparison of TXRF and ASV analytical capabilities [Аналіз важких металів дощових вод: порівняння аналітичних можливостей TXRF та ASV] / A. M. Alvarez, J. R. E. Alvarez, R. P. Alvarez // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2007. – V. 273. – № 2. – P. 427 – 433.

114. Dhara S. Application of total reflection X-ray fluorescence spectrometry for trace elemental analysis of rainwater [Застосування загальної рентгенофлюоресцентної спектрометрії для аналізу мікроелементів дощової води] / S. Dhara, N. L. Misra // Pramana – J. Phys. – 2011. – V. 76. – № 2. – P. 361 – 366.

115. Almeida E. Paper-based diffusive gradients in thin films technique coupled to energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry for the determination of labile Mn, Co, Ni, Cu, Zn and Pb in river water [Паперові дифузійні градієнти в тонкій плівковій техніці, пов'язані з енергетично дисперсійною рентгенофлюоресцентною спектрометрією для визначення лабільних Mn, Co, Ni, Cu, Zn і Pb у річкових водах] / E. de Almeida, V. F. do Nascimento Filho, A. A. Menegario // Spectrochim. Acta. – 2012. – V. 71 – 72B. – P. 70 – 74.

116. Avila-Perez P. Evaluation of distribution and bioavailability of Cr, Mn, Fe, Cu, Zn and Pb in the waters of the upper course of the Lerma River [Оцінка розподілу і біодоступність Cr, Mn, Fe, Cu, Zn і Pb у водах верхнього течії р.

Лерма] / P. Avila-Perez et [al.] // X-Ray Spectrom. – 2007. – V. 36. – № 5. – P. 361 – 368.

117. Lattuada R. M. Determination of metals by total reflection X-ray fluorescence and evaluation of toxicity of a river impacted by coal mining in the south of Brazil [Визначення металів загальною флуоресценцією рентгенівської флуоресценції та оцінка токсичності річки, що впливає на видобуток вугілля на півдні Бразилії] / R. M. Lattuada et [al.] // J. Hazardous Materials. – 2009. – V. 163. – № 2 – 3. – P. 531 – 537.

118. Kallithrakas-Kontos N. TXRF cation analysis by anionic membrane collection [Аналіз катіонів TXRF шляхом збору аніонних мембран] / N. Kallithrakas-Kontos, V. Hatzistavros // X-Ray Spectrom. – 2009. – V. 38. – № 3. – P. 229 – 233.

119. Misra N. L. Total reflection X-ray fluorescence and energy-dispersive X-ray fluorescence characterizations of nuclear materials [Загальна флуоресцентна рентгенівська флуоресценція та енергетично-дисперсійна характеристика рентгенівських флуоресценцій ядерних матеріалів] / N. L. Misra // Pramana – J. Phys. – 2011. – V. 76. – № 2. – P. 201 – 212.

120. Yadav V. B. Status of trace and toxic elements pollution in creek ecosystem using TXRF method [Статус забруднення слідів та токсичних елементів в екосистемі Creek, використовуючи метод TXRF] / V. B. Yadav, S. K. Jha // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2013. – V. 295. – P. 1759 – 1762.

121. Cataldo F. Multielement analysis of a municipal landfill leachate with total reflection X-ray fluorescence (TXRF). A comparison with ICP-OES analytical results [Багатоеlementний аналіз муніципального вихлопного палива з загальною рентгенівською флуоресценцією (TXRF). Порівняння з аналітичними результатами ICP-OES] / F. Cataldo // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2012. – V. 293. – № 1. – P. 119 – 126.

122. Tavares G. A. Elemental content in deionized water by total reflection X-ray fluorescence spectrometry [Елементарний склад у деіонізованій воді шляхом

загальної флуоресцентної спектроскопії] / G. A. Tavares et [al.] // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2011. – V. 287. – № 2. – P. 377 – 381.

123. Margui E. Applicability of direct total reflection X-ray fluorescence analysis for selenium determination in solutions related to environmental and geochemical studies [Застосування прямого загальновідкритого аналізу рентгенівського флюоресценції для визначення селену в розчинах, пов'язаних з екологічними та геохімічними дослідженнями] / E. Margui et [al.] // Spectrochim. Acta. – 2010. – V. 65B. – № 12. – P. 1002 – 1007.

124. Разномазов В. М. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ подземных вод при помощи спектрометра на основе полного внешнего отражения / В. М. Разномазов и [др.] // Экология промышленного производства. – 2009. – № 4. – С. 2 – 7.

125. Justen G. C. Elements concentration analysis in groundwater from the North Serra Geral aquifer in Santa Helena-Brazil using SR-TXRF spectrometer [Аналіз концентрації елементів в ґрунтових водах з водоносного горизонту Північної Серра Гераль в Санта-Хелене-Бразилія за допомогою спектрометра SR-TXRF] / G. C. Justen et [al.] // Water Sci. Technol. – 2012. – V. 66. – № 5. – P. 1029 – 1035.

126. Juvonen R. Evaluation of a total reflection X-ray fluorescence spectrometer in the determination of arsenic and trace metals in environmental samples [Оцінка загального рентгенофлуоресцентного спектрометра при визначенні вмісту миш'яку та мікроорганізмів у зразках середовища] / R. Juvonen, A. Parviainen, K. Loukola-Ruskeeniemi // Geochemistry: Exploration, Environment Analysis. – 2009. – V. 9. – № 2. – P. 173 – 178.

127. Пашкова Г. В. Выбор условий проведения анализа природных вод на рентгеновском спектрометре с полным внешним отражением / Г. В. Пашкова, А. Г. Ревенко // Аналитика и контроль. – 2013. – № 1. – С. 10 – 20.

128. Kunimura S. Trace elemental analysis of commercial bottled drinking water by a portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer [Аналіз елементарного аналізу споживчої питної води в комерційній мережі шляхом перенос-

ного спектрального рентгеновского флуоресцентного спектрометра] / S. Kunimura, J. Kawai // Anal. Sci. – 2007. – V. 23. – № 10. – P. 1185 – 1188.

129. Пашкова Г. В. Рентгенофлуоресцентное определение элементов в воде с использованием спектрометра с полным внешним отражением / Г. В. Пашкова, А. Г. Ревенко // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17. – № 2. – С. 122 – 140.

130. Белова Т. П. Адсорбция меди, никеля и кобальта натуральным цеолитом из водных растворов / Т. П. Белова, Т. И. Ратчина, Ю. С. Гавриленко // Горный информационно-аналитический бюлетень (научно-технический журнал). – 2014. – № 6. – С. 76 – 80.

131. Андреева Н. Н. Экоаналитическое определение тяжелых металлов в объектах окружающей среды / Н. Н. Андреева, Л. А. Мелехина, М. В. Подшивалова // X Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика – 2016», 26 июня – 02 июля 2016, г. Углич. – 2016. – С. 7.

132. Патент 2457481 Россия, МПК G01N31/22 (2006.01), G01N21/76 (2006.01). Способ определения кадмия (II) / Лосев В. Н., Метелица С. И. – заявл. 05.08.2011., опубл. 27.07.2012.

133. Иванов В. М. Сорбционно-флуориметрическое определение цинка / В. М. Иванов, Е. В. Антонова // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2010. – Т. 51. – № 4. – С. 307 – 314.

134. Патент 2431132 Россия, МПК G01N21/64 (2006.01). Люминесцентно-кинетический способ определения наличия тяжелых металлов в водных растворах и устройство для его реализации / Мельников Г. В., Наумова Е. В., Мельников А. Г., Дячук О. А., Купцова А. В. – заявл. 17.05.2010., опубл. 10.10.2011.

135. Патент 2303254 Россия, МПК G01N21/64 (2006.01). Способ одновременного люминесцентного определения концентрации нескольких соединений, использующий различия во временах затухания их люминесценции / Ермолаев В. Л., Свешникова Е. Б., Шабля А. В., Шахвердов П. А., Зинченко М.

И., Крашенинников А. А., Строганов А. А. – заявл. 12.07.2005., опубли. 20.07.2007.

136. Патент 2010118088 Россия, МПК G01N21/00 (2006.01). Способ определения концентрации ионов никеля или кадмия в воде / Ряхов Д. В., Новоселова Е. В., Пушкин И. А. – заявл. 06.05.2010; опубли. 27.11.2011.

137. Гиндуллина Т. М. Хроматографические методы анализа: учебно-методическое пособие / Т. М. Гиндуллина, Н. М. Дубова. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 80 с.

138. Дмитриев М. Т. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. (Справочник) / М. Т. Дмитриев, Н. И. Казника, И. А. Пинигина. – М.: Химия, 1989. – 367 с.

139. Ольшанова К. М. Практикум по хроматографическому анализу / К. М. Ольшанова, М. А. Потапова, Н. М. Морозова. – М.: Высш. шк., 1970. – 312 с.

140. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов / В. И. Фадеева, Т. Н. Шеховцова, В. М. Иванов и др. – М.: Высш. шк., 2001. – 463 с.

141. Пермяков Т. М. Использование методов тонкослойной и бумажной хроматографии для экспресс-анализа содержания тяжелых металлов в воде водоемов / Т. М. Пермяков, Л. Н. Андреева // Научные и образовательные проблемы гражданской защиты. – 2010. – № 2. – С. 80 – 82.

142. Малахова И. И. Тонкослойная хроматография ряда переходных металлов / И. И. Малахова, А. Н. Беляев, В. Д. Красиков // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15. – № 6. – С. 802 – 810.

143. Патент 2303254 Россия, МПК G01N 30/88 (2006.01). Способ совместного определения ионов переходных металлов в природных и сточных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / Коротков С. Г., Овчинникова Е. А., Ментов Е. В. – заявл. 26.06.2009, опубли. 27.06.2010.

144. Шаповалова Е. Н. Хроматографические методы анализа. Методическое пособие для специального курса / Е. Н. Шаповалова, А. В. Пирогов. – М.: Изд-во МГУ, 2007. – 204 с.

145. Крылов В. А. Введение в хроматографические методы анализа. Часть 1. Ионный обмен и ионная хроматография. Часть 2. Практическая ионная хроматография / В. А. Крылов, Г. М. Сергеев, Е. В. Елипашева. – Электронный учебно-методический комплекс. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 91 с.

146. Орлов В. И. Теоретические основы ВЭЖХ / В. И. Орлов, А. А. Аратсков. – Дзержинск: Научно-техническая компания "Синтеко", 1997. – 41 с.

147. Подлевских Е. Безреагентная ионная хроматография – скоростной метод определения ионного состава растворов / Е. Подлевских, А. Элефтеров, И. Горелов // Методология и аналитика. – 2014. – Т. 3. – № 16. – С. 88 – 93.

148. Щеглова Н. В. Ионхроматографическое определение металлов подгруппы цинка в водах / Н. В. Щеглова, Попова Т. В. // VIII Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика – 2011», 26 июня – 02 июля 2011, г. Архангельск. – 2011. – С. 304.

149. Дмитриевич И. Н. Физико-химические методы анализа. Ч. I. Электрохимические методы анализа: учебное пособие для студентов заочной формы обучения / И. Н. Дмитриевич, Г. Ф. Пругло, О. В. Федорова, А. А. Комиссаренков, СПб ГТУРП. – СПб., 2014. – 78 с.

150. Слепченко Г. Б. Электрохимический контроль качества воды (обзор) / Г. Б. Слепченко, Н. П. Пикула, Н. М. Дубова, Т. И. Щукина, О. С. Жаркова // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 59 – 70.

151. Кропачева Т. Н. Электрохимические методы анализа: учеб.-метод. Пособие / Т. Н. Кропачева, Ижевск: Издательский центр «Удмуртский университет», 2016. – 41 с.

152. Бактыбаева З. Б. Техногенное загрязнение малых рек в черте г. Сибая / З. Б. Бактыбаева, Р. А. Сулейманов, Т. К. Валеев, Н. Р. Рахматуллин, С. М. Ямалов, А. А. Кулагин // Медицина труда и экология человека. – 2016. – № 2. – С. 53 – 60.

153. Патент 2382355 Россия, МПК G01N27/48 (2006.01). Экстракционно-вольтамперометрический способ определения цинка, кадмия, свинца, меди и железа в твердых образцах природных объектов / Темерев С. В., Логинова О. Б. – заявл. 07.10.2008; опубл. 20.02.2010.

154. Патент 2383014 Россия, МПК G01N27/48 (2006.01). Экстракционно-вольтамперометрический способ определения цинка, кадмия, свинца и меди в природных водах / Темерев С. В., Логинова О. Б. – заявл. 29.09.2008; опубл. 27.02.2010.

155. Стойкова Е. Е. Анализ следовых количеств веществ: учебно-методическое пособие / Е. Е. Стойкова, А. В. Порфирьева, Г. А. Евтюгин, Казань, 2010. – С. 72.

156. Кузьминская Е. А. Потенциометрическое определение некоторых тяжелых металлов с использованием твердых композитных электродов / Е. А. Кузьминская, С. В. Шумар // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2015. – № 3. – С. 8 – 11.

157. Боган В. И. Оценка возможности определения ионов тяжелых металлов в присутствии мешающих ионов и способы их устранения при потенциометрическом определении / В. И. Боган, А. М. Чупракова, Н. Н. Максимюк // Молодой ученый. – 2014. – № 15. – С. 39 – 41.

158. Соколова А. М. Потенциометрический контроль содержания ионов меди, цинка, свинца в сточных водах с учетом гидролиза / А. М. Соколова, Т. А. Раденков, С. В. Романенко // Вестник науки Сибири. – 2014. – Т. 13. – № 3. – С. 46 – 52.

159. Ергожин Е. Е. Сорбция ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} полифункциональными анионитами на основе эпоксидных производных ароматических аминов и полиэтиленimina / Е. Е. Ергожин, Т. К. Чалов, Е. А. Мельников, К. Х. Хакимболатова, А. И. Никитина // Вода: химия и экология. – 2012. – № 8. – С. 74 – 79.

160. Неудачина Л. К. Определение ионов меди (II) методом капиллярного зонного электрофореза в виде комплекса с этилендиаминтетрауксусной кисло-

той / Л. К. Неудачина, Е. Л. Лебедева // Аналитика и контроль. – 2012. – Т. 16. – № 2. – С. 162 – 168.

161. Каплан Б. Я. Импульсная полярография. Серия «Методы аналитической химии» / Б. Я. Каплан, М., «Химия», 1978. – 240 с.

162. Фальковская А. Л. Определение ионов меди в природных водах и технологических растворах, содержащих органические красители, методом ионометрии : автореф. дис. на соискание уч. степени канд. хим. наук : спец. 03.00-16 – Экология (химические науки) / А. Л. Фальковская. – Москва, 2007. – 19 с.

163. Колида Ю. Я. Магнитные оксиды железа как сорбенты катионов тяжелых металлов / Ю. Я. Колида, А. С. Антонова, Т. Н. Кропачева, В. И. Корнев // Вестник удмуртского университета «Физика и химия». – 2014. – № 4. – С. 52 – 61.

164. Собгайда Н. А. Влияние модифицирования шелухи пшеницы на ее сорбционные свойства к ионам Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} и Cu^{2+} / Н. А. Собгайда, Л. Н. Олышанская, Ю. А. Макарова // Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53. – № 11. – С. 36 – 40.

165. Сиракян М. А. Сорбция ионов свинца и кадмия из водных растворов композиционными сорбентами / М. А. Сиракян, Г. Ц. Вардересян, С. Ю. Котикян, А. Т. Торосян, Н. К. Гаспарян // Химический журнал Армении. – 2015. – Т. 68. – № 1. – С. 65 – 70.

166. Кочеров В. И. Инверсионная вольтамперометрия: учебно- методическое пособие по курсу «Аналитическая химия и физико- химические методы анализа» / В. И. Кочеров, А. Н. Козицина, А. В. Иванова, Т. С. Митрофанова, А. И. Матерн. Екатеринбург: УрФУ. – 2010. – 110 с.

167. Farghaly O. A. Analytical Application Using Modern Electrochemical Techniques [Аналітичне застосування з використанням сучасних електрохімічних методів] / O. A. Farghaly, R. S. Abdel Hameed, Abd-Alhakeem H. Abu-Nawwas // Int. J. Electrochem. Sci. – 2014. – V 9. – P. 3287 – 3318.

168. Аронбаев С. Д. Биосорбция тяжелых металлов клеточными оболочками дрожжей *saccharomyces cerevisiae* / С. Д. Аронбаев, А. М. Насимов, Д. М.

Аронбаев // Всероссийский журнал научных публикаций. – 2010. – С. 13 – 15.

169. Khaydarov R. A. Water purification from metal ions using carbon nanoparticle-conjugated polymer nanocomposites [Очищення води від іонів металів з використанням нанокомпозитів з вуглецевих кон'югованих наночастинками полімерів] / R. A. Khaydarov, R. R. Khaydarov, O. Gapurova // Water Research. – 2010. – V. 44. – № 6. – P. 1927 – 1933.

170. Vukčević M. Carbon materials from waste short hemp fibers as a sorbent for heavy metal ions – Mathematical modeling of sorbent structure and ions transport [Вуглецеві матеріали з відходів коротких волокон коноплі як сорбент для іонів важких металів – Математичне моделювання структури сорбенту та транспортування іонів] / M. Vukčević, B. Pejić, A. Kalijadis, I. PajićLijaković, M. Kostić et [al.] // Chemical Engineering Journal. – 2014. – V. 235. – № 1. – P. 284–292.

171. Myroslav S. Solid–liquid–solid extraction of heavy metals (Cr, Cu, Cd, Ni and Pb) in aqueous systems of zeolite–sewage sludge [Видалення твердих рідких і твердих речовин важких металів (Cr, Cu, Cd, Ni та Pb) у водних системах цеоліт-каналізаційний мул] // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 161. – № 2– 3. P. 1377 – 1383.

172. Симонова В. В. Адсорбция свинца на буром угле, активированном гидроксидом калия / В. В. Симонова, Л. Н. Исаева, Ю. В. Тамаркина, Т. Г. Шендрик, В. А. Кучеренко // Химия твердого топлива. – 2010. – № 2. – С. 47 – 49.

173. Гимаева А. Р. Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными адсорбентами / А. Р. Гимаева, Э. Р. Валинурова, Д. К. Игдавлетова, Ф. Х. Кудашева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 11. – № 3. – С. 350 – 356.

174. Amarasinghe B. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater [Відходи чаю як дешевий адсорбент для видалення Cu та Pb із стічних вод] / B. Amarasinghe, R. A. Williams // Chemical Engineering Journal. – 2007. – V. 132. – №. 1. – С. 299 – 309.

175. Смирнов А. К. Сорбция свинца (II) лишайниковыми полисахаридами / А. К. Смирнов, Т. В. Смотрина, Х. М. Ярошевская // Вестник Казанского тех-

нологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 14. – С. 44 – 46.

176. Шачнева Е. Ю. Адсорбция кадмия из водных растворов на модифицированных сорбентах / Е. Ю. Шачнева, Н. М. Алыков, Д. Е. Арчибасова // Техника и технология пищевых производств. – 2012. – № 4. – С. 1 – 5.

177. Рединова А. В. Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов серосодержащими полимерными сорбентами / А. В. Рединова, В. А. Грабельных, Е. П. Леванова, Н. А. Корчевин // Вестник ИрГТУ. – 2013. – №1 (72). – С. 113 – 116.

178. Pehlivan E. Ion-exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Ni^{2+} ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80 [Іонний обмін іонів Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} та Ni^{2+} з водного розчину Lewatit CNP 80] / E. Pehlivan, T. Altun // Journal of Hazardous Materials. – 2007. – V. 140. – №. 1. – С. 299 – 307.

179. Бобкова Л. А. Влияние ионной силы раствора на равновесие и динамику сорбции меди (II) и кобальта(II) макросетчатым карбоксильным катионитом КБ-2Э / Л. А. Бобкова, В. В. Козик, В. В. Петрова, Т. В. Односторонцева // Ползуновский вестник. – 2011. – №4. – С. 83 – 87.

180. Nguyen N. Van. Copper recovery from low concentration waste solution using Dowex G-26 resin [Видобуток міді з низькоконцентрованого розчину відходів, використовуючи смолу Dowex G-26] / N. Van Nguyen, J. Lee, M. Kumar Jha, K. Yoo, J. Jeong // Hydrometallurgy. – 2009. – V. 97. – P. 237 – 242.

181. Згонникова Т. В. Ионообменная очистка сточных вод предприятий от ионов кадмия, никеля и цинка при совместном их содержании с ионами меди / Т. В. Згонникова, Ю. А. Омельчук // Тези доповідей Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених та студентів «Екологічна безпека держави», 15 – 17 квітня 2014 р., м. Київ. – С. 86 – 87.

182. Селицкий Г. А. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов методом натрий-катионирования / Г. А. Селицкий, Ю. А. Галкин // Metallurgy and machine building. – 2008. – № 2 (11). – С. 5 – 7.

183. Нурдиллаева Р. Н. Адсорбционный метод очистки сточных вод от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов / Р. Н. Нурдиллаева, Д. К. Юсупова,

С. З. Бабажанова / Наука и мир. – 2016. – Т. 1. – № 2. – С. 99 – 102.

184. Пимнева Л. А. Очистка сточных вод от токсичных тяжелых металлов / Л. А. Пимнева // Современные наукоемкие технологии. – 2013. – № 2. – С. 99 – 101.

185. Байгозин Д. В. Извлечение ионов Cu(II) и Pb(II) ионитами различной природы из жесткой и умягченной воды / Д. В. Байгозин, Ю. А. Ситникова, А. Г. Митилинеос, А. Т. Кынин // Вестник ВГУ «Химия, Биология, Фармация». – 2013. – № 2. – С. 15 – 18.

186. Белопухов С. А. Новый сорбент (СЦЛ-1) для очистки воды от тяжелых металлов / С. А. Белопухов, Д. В. Козлов, Ю. А. Барыкина // Природообустройство. – 2017. – № 1. – С. 31 – 36.

187. Hsien T. Y. Synthesis of novel mixed matrix scaffolds and adsorption of copper ions of waste water [Синтез нових змішаних матричних каркасів та адсорбція іонів міді зі стічних вод] / T. Y. Hsien, Y. H. Lien, D. M. Wang // Desalination and Water Treatment. – 2010. – V. 17. – P. 113 – 119.

188. Богуш А. А. Применение природных материалов для очистки техногенных вод / А. А. Богуш, Т. Н. Мороз, О. Г. Галкова, О. М. Маскенская // Экология промышленного производства. – 2007. – № 2. – С. 63 – 69.

189. Doula M. K. Use of an iron-overexchanged clinoptilolite for the removal of Cu²⁺ ions from heavily contaminated drinking water samples [Використання надобмінного залізного кліноптілоліту для видалення іонів Cu²⁺ із зразків питної води з сильно забрудненим вмістом] / M. K. Doula, A. Dimirkou // J. Hazard. Mater. – 2008. – V. 151. – P. 738 – 745.

190. Марков В. Ф. Извлечение никеля, цинка и кадмия из водных растворов полимернеорганическим композиционным сорбентом / В. Ф. Марков, С. Н. Пазникова, Л. Н. Маскаева, Е. В. Иканина, А. А. Васин // Цветные металлы. – 2008. – № 9. – С. 39 – 42.

191. Иканина Е. В. Физико-химические закономерности синтеза, микроструктура и функциональные свойства композиционного сорбента катионит КУ-2-8 – гидроксид железа (III): дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / Е. В. Иканина;

Урал. федер. ун-т им. первого Президента России Б. Н. Ельцина; научн. рук.
Марков В. Ф. – Екатеринбург, 2013. – 176 с.

192. Филатова Е. Г. Обзор технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанных на физико-химических процессах / Е. Г. Филатова // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2015. – № 2 (13). – С. 97 – 109.

193. Бродский В. А. Исследование влияния поверхностных характеристик частиц дисперсной фазы тяжелых металлов на их извлечение из сточных вод методом электрофлотации / В. А. Бродский, В. А. Колесников, В. И. Ильин // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – № 1. – С. 52 – 55.

194. Шестаков И. Я. Очистка воды от ионов металлов электрохимическим воздействием, отстаиванием и коагуляцией / И. Я. Шестаков, О. В. Раева, Э. М. Никифорова, Р. Г. Еромасов // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 3. – С. 47 – 54.

195. Анциферов Е. А. Технология электрокоагуляционной очистки сточных вод гальванического производства от ионов тяжелых металлов / Е. А. Анциферов, Г. Н. Дударева, А. А. Соболева, Е. Г. Филатова // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2014. – № 1. – С. 96 – 100.

196. Филатова Е. Г. Интенсификация электрокоагуляционного метода очистки сточных вод гальванического производства / Е. Г. Филатова, А. А. Соболева // Международный научно-исследовательский журнал. – 2012. – № 5(5). – С. 127 – 128.

197. Селицкий Г. А. Электрокоагуляционный способ очистки хромсодержащих сточных вод [Текст] // Водоснабжение и канализация. – 2014. – № 1(2) – С. 50 – 54.

198. Конспект лекций для студентов специальности «Технология электрохимических производств» [Электронный ресурс] // Минск. – 2013. – Режим доступа к ресурсу: <https://www.belstu.by/Portals/0/userfiles/70/%D0%9E%D1%8%D0%B8%D1%81%D1%82%D0%BA%D0%B0%20%D1%81%>

[D1%82%D0%%D1%87%D0%BD%D1%8B%D1%85%20%D0%B2%D0%BE%D0%B4Vodopodgotovka.pdf](#).

199. Dermentzis K. Removal of nickel from electroplating rinse waters using electrostatic shielding electrodialysis/electrodeionization [Вилучення нікелю з гальванічних промивних вод, використовуючи електростатичний захист електродіаліз/електродеіонізація] / Journal of Hazardous Materials. – 2010. – V. 173. – P. 647 – 652.

200. Трохименко Г. Г. Захист природних водойм від забруднення йонами міді при скиданні стічних вод електростанцій / Г. Г. Трохименко, М. Д. Гомеля // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. – 2016. – № 3. – С. 48 – 56.

201. Беликов С. А. Водоподготовка: Справочник / С. Е. Беликов, Е. А. Хохрякова, Я. Е. Резник // М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.

202. Буртна І. А. Огляд мембранних технологій очистки води у водопостачанні та водопідготовці / І. А. Буртна, Д. В. Литвиненко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 6/10(60). – С. 4 – 6.

203. Maher Amen. Heavy metal elimination from drinking water using nanofiltration membrane technology and process optimization using response surface methodology [Вилучення важких металів з питної води з використанням нанофільтраційних мембранних технологій та оптимізації процесу з використанням методу поверхневої реакції] / Amen Maher, Ahmad Moheb // Desalination. – 2014. – V. 352. – P. 166 – 173.

204. Al-Rashdi B. A. M. Removal of heavy metal ions by nanofiltration [Видалення іонів важких металів шляхом нанофільтрації] / B. A. M. Al-Rashdi, N. Hilal // Desalination. – 2013. – V. 315. – P. 2 – 17.

205. Баландина А. Г. Развитие мембранных технологий и возможность их применения для очистки сточных вод предприятий химии и нефтехимии / А. Г. Баландина, Р. И. Хангильдин, И. Г. Ибрагимов, В. А. Мартяшева // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2015. – № 5. – С. 336 – 375.

206. Mohsen-Nia M. Removal of Cu^{2+} and Ni^{2+} from wastewater with a

chelating agent and reverse osmosis processes [Видалення Cu^{2+} та Ni^{2+} зі стічних вод за допомогою хелатоутворювача та зворотнього осмосу] / М. Mohsen-Nia, Н. Modarress // Desalination. – 2007. – V. 217. – P. 276 – 281.

207. Судиловский П. С. Разработка совмещенного флотационно-мембранного процесса очистки сточных вод от тяжелых металлов: автореф. дис. на соискание уч. степени канд. техн. наук: спец. 05.17.18 – Мембраны и мембранная технология / П. С. Судиловский. – Москва, 2007. – 18 с.

208. Гончарук В. В. Наночелатирование в питьевом водоснабжении / В. В. Гончарук, А. А. Кавицкая, М. Д. Скильская // Химия и технология воды. – 2011. – Т. 33. – №1. – С. 63 – 94.

209. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П. П. Коростелев. – М.: Наука, 1964. – 202 с.

210. Набиванець Б. Й. Аналітична хімія природного середовища / Б. Й. Набиванець, В. В. Сухан, Л. В. Калабіна. – К.: Либідь, 1996. – 201 с.

211. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 448 с.

212. Суровцев И. В. Определение тяжелых металлов в водных экосистемах методом инверсионной хронопотенциометрии [Текст] / И. В. Суровцев, В. М. Галимова, В. М. Манк, В. А. Копилевич // Химия и технология воды. – 2009. – Т.31, № 6. – С. 677 – 687.

213. Брановицкая С. В. Вычислительная математика в химии и химической технологии / С. В. Брановицкая, Р. Б. Медведев, Ю. А. Фиалков – Київ: Вища школа, 1986. – 216 с.

214. Грушко И. М. Основы научных исследований / И. М. Грушко, В. М. Сидоренко. – Харьков: Вища школа, 1983. – 224 с.

215. Курепин В. В. Обработка экспериментальных данных: Метод. указания к лабораторным работам для студентов 1, 2 и 3-го курсов всех спец./ В. В. Курепин, И. В. Баранов. – СПб. 2003. – 57 с.

216. Трохименко Г. Г. Дослідження накопичення важких металів у донних відкладеннях Бузького лиману за допомогою атомно-абсорбційної спект-

рофотометрії / Г. Г. Трохименко, Н. В. Циганюк // Збірник матеріалів II Міжнародної науково-технічної конференції, присвяченої 20-річчю незалежності України «Інновації в суднобудуванні та океанотехніці», Миколаїв, 2011. – С. 446 – 448.

217. Шумілова О. О. Дослідження впливу евтрофікації на вторинне забруднення Бузького лиману важкими металами / О. О. Шумілова, Г. Г. Трохименко // Вісник НУК: електронне видання. – Видавництво НУК, Миколаїв, 2012. – № 1. – С. 56 – 62.

218. Трохименко Г. Г. Визначення пріоритетних металів-забрудників у поверхневих водах р. Інгулець / Г. Г. Трохименко, Н. В. Циганюк // Матеріали VIII Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження». – Видавництво НУК, Миколаїв, 2013. – С. 267 – 274.

219. Циганюк Н. В. Встановлення вмісту важких металів у донних відкладеннях Бузького лиману за допомогою атомно-абсорбційної спектрофотометрії // Н. В. Циганюк, Г. Г. Трохименко // Матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні». – Миколаїв, 2012. – С. 269 – 271.

220. Мороз Н. А. Содержание тяжелых металлов и минерализация поверхностных вод региона расположения Запорожской АЭС [Текст] / Н. А. Мороз, И. А. Черкашин // Сб. научн. Тр. СИЯЭиП. – 2004. – №10 – С. 73 – 78.

221. Мороз Н. А. Гидрохимический мониторинг поверхностных вод региона расположения Запорожской АЭС [Текст] / Н. А. Мороз, В. А. Седнев, И. А. Черкашин // Пром. Теплотехника. – 2005. – Т. 27. – № 2 – С. 78 – 87.

222. Мешкова-Клименко Н. А. Інтенсифікація технологічних процесів комплексного очищення стічних вод промислово-урбаністичних центрів / Н. А. Мешкова-Клименко, С. М. Енсян, М. Д. Гомеля, В. І. Нездоймінов, В. М. Чернишев, В. І. Кашковський, А. О. Кавінська, С. К. Смолін, В. О. Євдокименко – К.: ТОВ «ТО Ексклюзив», 2013 – С. 236.

223. Грейвер М. Б. Очистка сульфатного кобальтового электролита от меди и никеля методом ионного обмена / М. Б. Грейвер, С. Б. Кожухов, А. И.

Юрьев, Л. А. Большаков // Тезисы докладов 13 Российской конференции по экстракции «Экстракция в гидрометаллургии, радиохимии, технологии неорганических и органических веществ». – М. – 2004. – С. 231 – 232.

224. Макаренко І. М. Оцінка впливу іонів твердості на ефективність очищення води від іонів міді / І.М. Макаренко, Ю.В. Носачова, О.І. Іваненко // Вісник НТУУ «КНУ». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2014. № 1 (12). – С. 54 – 59.

225. Пиккеринг У. Ф. Современная аналитическая химия / У. Ф. Пиккеринг. – М. «Химия», 1977. – 560 с.

226. Морозов Н. П. О соотношении форм миграции микроэлементов в водах рек заливов, морей и океанов / Н. П. Морозов // Геохимия. – 1979. – № 8. – С. 1259 – 1263.

227. Брукс Р. Р. Загрязнение микроэлементами. – в кн. Химия окружающей среды / Под ред. Дж. О. М. Бокриса // М. Химия – 1982. – С. 371 – 413.

228. Медико-гідрогеохімічні чинники геологічного середовища України / за ред. Г. І. Рудька. – Київ. Чернівці: Букрек. – 2015. – 274 с.

229. Асатурян В. И. Теория планирования эксперимента: Учеб. пособие для вузов / В. И. Асатурян. – Москва: Радио и связь, 1983. – 248 с.

230. Feng N. Kinetic and thermodynamic studies on biosorption of Cu (II) by chemically modified orange peel [Кінетичні та термодинамічні дослідження щодо біосорбції Cu (II) хімічно модифікованою апельсиноюю шкіркою] / N. Feng, X. Guo, S. Liang // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2009. – V. 19. – №. 5. – P. 1365 – 1370.

231. Gomelya M. Research into ion exchange softening of highly mineralized water [Дослідження іонообмінного пом'якшення високомінералізованої води] / M. Gomelya, V. Hrabitchenko, A. Trokhymenko, T. Shabliy // Eastern-European journal of Enterprise Technologies. – 2016. – № 4/10 (12). – P. 4–9.

232. Исакова И. О. Инновационные методы очистки сточных вод современного гальванического производства / И. О. Исакова, В. Э. Ткачева // Вестник технологического университета. – 2016. – Т.19. – № 10. – С. 143 – 146.

233. Gunatilake S. K. Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater Gunatilake [Методи вилучення важких металів з промислових стічних вод Gunatilake] / S. K. Gunatilake // Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies. – 2015. – V. 1. – P. 12 – 18.

234. Иевлева О. С. Влияние высокомолекулярных аминов на извлечение нитратов методом нанофильтрации / О. С. Иевлева, В. П. Бадеха, В. В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2012. – Т. 34. – № 3. – С. 232 – 243.

235. Гомеля М. Д. Нанофільтраційне опріснення слабо мінералізованих вод / М. Д. Гомеля, І. М. Трус, В. М. Грабітченко // Вопросы химии и химической технологии. – 2014. – № 1. – С. 98 – 102.

236. Iurlova L. Yu. Remove of Pb (II) from contaminated water by polymer-supported ultrafiltration [Видалення Pb (II) із забрудненої води шляхом ультрафільтрації, що містить полімер] // L. Yu. Iurlova, A. P. Kryvoruchko // Adsorption Science and Technology. – 2004. – V. 22. – № 7. – P. 543 – 551.

237. Гомеля Н. Д. Электролитическое извлечение ионов тяжелых металлов из солянокислых растворов / Н. Д. Гомеля, Е. В. Глушко, А. Г. Трохименко, Л. И. Бутченко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2017. – № 1. – С. 60 – 67.

Додаток А

Результати математичної обробки експериментальних даних

Таблиця А.1 – Результати математичної обробки даних методом варіаційної статистики

Номер табл. (рис.)	Величина, що досліджується	Одиниці вимірювання	ΔX	$E_x, \%$
1	2	3	4	5
Рис. 3.3	$[Cu^{2+}]$	мг/дм ³	0,110	1,366
	$[Cu^{2+}]$	мг/дм ³	0,020	3,070
	Ж	мг-екв/дм ³	0,050	1,176
	К	мг-екв/дм ³	0,012	1,235
Рис. 3.4	рН	од.	0,160	2,318
	рН	од.	0,190	2,312
Рис. 3.5	$[Cu^{2+}]$	мг/дм ³	0,040	2,174
	Ж	мг-екв/дм ³	0,050	1,010
	Л	мг-екв/дм ³	0,052	1,043
Рис. 3.6	$[Cu^{2+}]$	мг/дм ³	2,500	0,524
	$[Cu^{2+}]$	мг/дм ³	3,250	1,424
Рис. 3.9	$[Cu^{2+}]$	мг/дм ³	0,037	2,260
	$[Cu^{2+}]$	мг/дм ³	0,028	1,107
	Ж	мг-екв/дм ³	0,025	0,869
	Ж	мг-екв/дм ³	0,008	1,914
	К	мг-екв/дм ³	0,007	1,907
	Л	мг-екв/дм ³	0,025	3,030
	Л	мг-екв/дм ³	0,095	2,023
Рис. 3.10	рН	од.	0,032	1,087
	рН	од.	0,068	0,657
	рН	од.	0,080	0,796
	рН	од.	0,035	1,007
Рис. 3.12	$[Cu^{2+}]$	мг/дм ³	0,008	1,913
	$[Cu^{2+}]$	мг/дм ³	0,009	3,475
	Ж	мг-екв/дм ³	0,008	3,508
	Ж	мг-екв/дм ³	0,025	1,779
Рис. 3.13	$[Cu^{2+}]$	мг/дм ³	3,500	0,436
	$[Cu^{2+}]$	мг/дм ³	4,280	1,208
	$[Cu^{2+}]$	мг/дм ³	2,240	0,235
	$[Cu^{2+}]$	мг/дм ³	4,220	1,485
Рис. 3.14	$[Cu^{2+}]$	мг-екв/дм ³	0,033	0,459
	Ж	мг-екв/дм ³	0,042	0,380
Рис. 3.18	$[Cu^{2+}]$	мг/дм ³	$1,2 \cdot 10^{-4}$	3,774
	$[Cu^{2+}]$	мг/дм ³	0,003	1,863
	Ж	мг-екв/дм ³	0,012	1,478
	Ж	мг-екв/дм ³	0,002	1,316
	рН	од.	0,077	1,639
	рН	од.	0,057	1,835
Рис. 3.19	$[Cu^{2+}]$	мг/дм ³	$0,162 \cdot 10^{-5}$	4,120
	$[Cu^{2+}]$	мг/дм ³	$0,452 \cdot 10^{-5}$	3,194
	$[Cu^{2+}]$	мг/дм ³	$0,348 \cdot 10^{-5}$	3,014

Продовження таблиці А.1

1	2	3	4	5
Рис. 3.19	[Cu ²⁺]	мг/дм ³	0,161·10 ⁻⁵	4,652
	Ж	мг-екв/дм ³	0,011	2,111
	Ж	мг-екв/дм ³	0,013	1,991
	Ж	мг-екв/дм ³	0,014	1,832
	pH	од.	0,054	1,629
	pH	од.	0,076	1,358
	pH	од.	0,124	1,243
	pH	од.	0,057	1,698
Рис. 3.20	[Cu ²⁺]	мг/дм ³	0,470·10 ⁻⁴	3,123
	[Cu ²⁺]	мг/дм ³	0,468·10 ⁻⁴	3,469
	[Cu ²⁺]	мг/дм ³	0,413·10 ⁻⁴	3,544
	pH	од.	0,141	2,615
	pH	од.	0,085	2,703
	pH	од.	0,218	2,327
Рис. 3.21	[Cu ²⁺]	мг/дм ³	0,415	1,514
	[Cu ²⁺]	мг/дм ³	0,320	1,537
Рис. 3.22	[Cu ²⁺]	мкг/дм ³	0,019	3,242
	[Cu ²⁺]	мкг/дм ³	0,029	2,968
Табл. 3.7	[Cu ²⁺]	мг/дм ³	0,047	2,854
	[Cu ²⁺]	мг/дм ³	0,075·10 ⁻⁴	3,448
	[Cu ²⁺]	мг/дм ³	0,218·10 ⁻⁵	3,951
Табл. 3.9	[Pb ²⁺]·10 ³	мкг/дм ³	0,270	4,306
	[Pb ²⁺]·10 ³	мкг/дм ³	6,680	2,414
	[Pb ²⁺]·10 ³	мкг/дм ³	0,920	3,846
	[Pb ²⁺]·10 ³	мкг/дм ³	0,085	4,509
	pH	од.	0,157	1,678
	pH	од.	0,210	2,439
	pH	од.	0,180	1,982
	pH	од.	0,152	1,643
Рис. 3.24	[Pb ²⁺]	мг/дм ³	0,002·10 ⁻⁴	3,226
	pH	од.	0,080	2,548
Рис. 3.25	[Pb ²⁺]	мг/дм ³	1,05·10 ⁻⁶	4,556
	[Pb ²⁺]	мг/дм ³	0,870·10 ⁻⁶	4,610
	Ж	мг-екв/дм ³	0,028	0,751
Рис. 3.26	pH	од.	0,072	1,575
	pH	од.	0,070	1,728
Рис. 3.28	[Pb ²⁺]	мкг/дм ³	0,440	2,849
	[Pb ²⁺]	мкг/дм ³	0,680	2,648
Рис. 3.29	[Zn ²⁺]·10 ²	мг/дм ³	1,020	2,077
	[Zn ²⁺]·10 ²	мг/дм ³	1,030	2,185
	[Zn ²⁺]·10 ²	мг/дм ³	0,260	2,901
	[Zn ²⁺]·10 ²	мг/дм ³	0,270	2,821
	Ж·10 ²	мг-екв/дм ³	0,225	2,913
	Ж·10 ²	мг-екв/дм ³	0,237	2,877
Рис. 3.30	pH	од.	0,112	1,445
	pH	од.	0,086	1,077
	pH	од.	0,080	2,640
	pH	од.	0,105	2,189
Рис. 3.31	[Zn ²⁺]·10 ²	мг/дм ³	0,652	2,276
	[Zn ²⁺]·10 ²	мг/дм ³	0,647	2,523

Продовження таблиці А.1

1	2	3	4	5
Рис. 3.31	$[\text{Zn}^{2+}] \cdot 10^2$	мг/дм ³	0,348	2,773
	$[\text{Zn}^{2+}] \cdot 10^2$	мг/дм ³	0,324	2,546
	$\text{Ж} \cdot 10^2$	мг-екв/дм ³	0,227	2,937
	$\text{Ж} \cdot 10^2$	мг-екв/дм ³	0,224	2,900
Рис. 3.32	pH	од.	0,140	1,542
	pH	од.	0,123	1,316
	pH	од.	0,071	2,157
	pH	од.	0,084	1,916
Рис. 3.34	$[\text{Zn}^{2+}]$	мг/дм ³	0,400	0,347
	$[\text{Zn}^{2+}]$	мг/дм ³	0,420	0,279
	$[\text{Zn}^{2+}]$	мг/дм ³	0,400	0,294
	$[\text{Zn}^{2+}]$	мг/дм ³	0,730	0,847
Рис. 3.36	$[\text{Zn}^{2+}]$	мг/дм ³	0,054	2,361
Рис. 3.37	$[\text{Cd}^{2+}] \cdot 10^3$	мг/дм ³	1,111	3,077
	$[\text{Cd}^{2+}] \cdot 10^3$	мг/дм ³	0,143	3,627
	$[\text{Cd}^{2+}] \cdot 10^3$	мг/дм ³	0,261	3,696
	$[\text{Cd}^{2+}] \cdot 10^3$	мг/дм ³	1,590	3,023
	$\text{Ж} \cdot 10$	мг-екв/дм ³	0,042	2,512
	$\text{Ж} \cdot 10$	мг-екв/дм ³	0,022	2,849
Рис. 3.38	$[\text{Cd}^{2+}] \cdot 10^3$	мг/дм ³	1,115	3,175
	$[\text{Cd}^{2+}] \cdot 10^3$	мг/дм ³	0,121	3,437
	$[\text{Cd}^{2+}] \cdot 10^3$	мг/дм ³	0,101	3,631
	$[\text{Cd}^{2+}] \cdot 10^3$	мг/дм ³	1,301	3,150
	$\text{Ж} \cdot 10$	мг-екв/дм ³	0,041	2,661
	$\text{Ж} \cdot 10$	мг-екв/дм ³	0,032	2,496
Рис. 3.39	pH	од.	0,143	1,789
	pH	од.	0,067	2,329
	pH	од.	0,075	2,171
	pH	од.	0,123	1,811
Рис. 3.40	pH	од.	0,113	1,281
	pH	од.	0,078	2,138
	pH	од.	0,120	1,323
	pH	од.	0,087	2,459
Рис. 3.41	$[\text{Cd}^{2+}]$	мг/дм ³	0,463	0,371
	$[\text{Cd}^{2+}]$	мг/дм ³	0,422	0,373
	$[\text{Cd}^{2+}]$	мг/дм ³	0,562	0,507
	$[\text{Cd}^{2+}]$	мг/дм ³	0,472	0,362
Рис. 3.45	$[\text{Ni}^{2+}] \cdot 10^2$	мг/дм ³	0,086	2,593
	$[\text{Ni}^{2+}] \cdot 10^2$	мг/дм ³	0,190	2,017
	$[\text{Ni}^{2+}] \cdot 10^2$	мг/дм ³	0,082	2,145
	$[\text{Ni}^{2+}] \cdot 10^2$	мг/дм ³	0,083	3,276
Рис. 3.46	pH	од.	0,156	1,925
	pH	од.	0,157	2,558
	pH	од.	0,089	2,706
	pH	од.	0,095	2,766
Рис. 3.47	$[\text{Ni}^{2+}] \cdot 10^3$	мг/дм ³	0,612	3,576
	$[\text{Ni}^{2+}] \cdot 10^3$	мг/дм ³	0,620	3,579
	$[\text{Ni}^{2+}] \cdot 10^3$	мг/дм ³	0,601	3,535
	$[\text{Ni}^{2+}] \cdot 10^3$	мг/дм ³	0,605	2,584
Рис. 3.48	pH	од.	0,213	2,239

Продовження таблиці А.1

1	2	3	4	5
Рис. 3.48	pH	од.	0,207	2,188
	pH	од.	0,079	2,424
	pH	од.	0,095	2,176
Рис. 3.50	$[\text{Ni}^{2+}]$	мг/дм ³	0,511	0,322
	$[\text{Ni}^{2+}]$	мг/дм ³	0,450	0,277
	$[\text{Ni}^{2+}]$	мг/дм ³	0,460	0,305
	$[\text{Ni}^{2+}]$	мг/дм ³	0,480	0,336
Рис. 4.2	$[\text{Cu}^{2+}]$	мг/дм ³	0,00162	1,717
	$[\text{Cd}^{2+}]$	мг/дм ³	0,001	0,833
	$[\text{Pb}^{2+}]$	мг/дм ³	0,0015	1,961
	$[\text{Pb}^{2+}]$	мг/дм ³	0,0017	2,228
Табл. 4.1	I	$[\text{Cu}^{2+}]$	мг/дм ³	$0,750 \cdot 10^{-4}$
	II	$[\text{Cu}^{2+}]$	мг/дм ³	$0,865 \cdot 10^{-4}$
	III	$[\text{Cu}^{2+}]$	мг/дм ³	$0,375 \cdot 10^{-4}$
Табл. 4.2	I	$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{п}}$	мг/дм ³	0,0015
		$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{к}}$	мг/дм ³	0,002
	II	$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{п}}$	мг/дм ³	$0,160 \cdot 10^{-3}$
		$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{к}}$	мг/дм ³	0,00165
	III	$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{п}}$	мг/дм ³	$0,140 \cdot 10^{-3}$
		$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{к}}$	мг/дм ³	0,00125
	IV	$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{к}}$	мг/дм ³	0,015
	V	$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{к}}$	мг/дм ³	0,0034
Рис. 4.8		$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{п}} \cdot 10^2$	мг/дм ³	0,095
		$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{п}} \cdot 10^2$	мг/дм ³	0,175
		$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{п}} \cdot 10^2$	мг/дм ³	0,0195
		$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{к}} \cdot 10^2$	мг/дм ³	0,338
		$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{к}} \cdot 10^2$	мг/дм ³	0,291
		$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{к}} \cdot 10^2$	мг/дм ³	0,351
Рис. 4.10		$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{п}}$	мг/дм ³	0,0016
		$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{к}}$	мг/дм ³	0,009
		$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{к}}$	мг/дм ³	0,007
Рис. 4.11		$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{к}} \cdot 10^8$	мг/дм ³	0,909
		$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{к}} \cdot 10^8$	мг/дм ³	0,911
Табл. 4.3		$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{п}}$	мг/дм ³	$0,20 \cdot 10^{-4}$
		$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{п}}$	мг/дм ³	$0,20 \cdot 10^{-5}$
		$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{к}}$	мг/дм ³	$0,30 \cdot 10^{-4}$
		$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{к}}$	мг/дм ³	$0,39 \cdot 10^{-5}$
		pH	од.	0,10
		pH	од.	0,12
		$\text{Ж}_{\text{п}}$	мг-екв/дм ³	0,015
		$\text{Ж}_{\text{к}}$	мг-екв/дм ³	0,025
		$\text{Ж}_{\text{п}}$	мг-екв/дм ³	0,015
		$\text{Ж}_{\text{к}}$	мг-екв/дм ³	0,025
Рис. 4.12		$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{п}}$	мкг/дм ³	0,340
		$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{п}}$	мкг/дм ³	0,410
		$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{п}}$	мкг/дм ³	0,079
		$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{п}}$	мкг/дм ³	0,080
		$\text{Ж}_{\text{п}}$	мг-екв/дм ³	0,06

Продовження таблиці А.1

1	2	3	4	5
Рис. 4.12	\mathcal{J}_n	мг-екв/дм ³	0,04	1,40
Рис. 4.13	$[\text{Zn}^{2+}]_k \cdot 10^2$	мг/дм ³	0,800	1,609
	$[\text{Zn}^{2+}]_k \cdot 10^2$	мг/дм ³	0,405	1,804
	$[\text{Cd}^{2+}]_k \cdot 10^2$	мг/дм ³	0,260	1,865
	$[\text{Cd}^{2+}]_k \cdot 10^2$	мг/дм ³	0,220	1,899
	\mathcal{J}_k	мг-екв/дм ³	0,050	0,558
Рис. 4.15	$[\text{Zn}^{2+}]_n$	мкг/дм ³	0,165	2,204
	$[\text{Cd}^{2+}]_n$	мкг/дм ³	0,015	3,329
Рис. 4.16	$[\text{Zn}^{2+}]_k \cdot 10^2$	мг/дм ³	0,525	1,652
	$[\text{Zn}^{2+}]_k \cdot 10^2$	мг/дм ³	1,200	1,502
	$[\text{Cd}^{2+}]_k \cdot 10^2$	мг/дм ³	0,190	1,774
	$[\text{Cd}^{2+}]_k \cdot 10^2$	мг/дм ³	1,415	1,499
Рис. 4.17	$[\text{Zn}^{2+}]_n \cdot 10^2$	мг/дм ³	0,046	2,139
	$[\text{Zn}^{2+}]_k \cdot 10^2$	мг/дм ³	1,100	1,594
	$[\text{Cd}^{2+}]_k \cdot 10^2$	мг/дм ³	1,508	1,467
Рис. 4.19	$[\text{Ni}^{2+}]_n \cdot 10^2$	мг/дм ³	0,186	2,185
	$[\text{Ni}^{2+}]_n \cdot 10^2$	мг/дм ³	0,119	2,619
	$[\text{Ni}^{2+}]_k \cdot 10^2$	мг/дм ³	1,050	1,661
	$[\text{Ni}^{2+}]_k \cdot 10^2$	мг/дм ³	1,175	1,302
	$[\text{Ni}^{2+}]_k \cdot 10^2$	мг/дм ³	1,280	1,516
Рис. 4.21	$[\text{Ni}^{2+}]_n \cdot 10^2$	мг/дм ³	0,205	2,176
	\mathcal{J}_n	мг-екв/дм ³	0,009	0,404
	$[\text{Ni}^{2+}]_k \cdot 10^2$	мг/дм ³	1,500	1,215
	\mathcal{J}_k	мг-екв/дм ³	0,025	0,272
Рис. 4.22	$[\text{Ni}^{2+}]_k \cdot 10^2$	мг/дм ³	1,070	1,136
Табл. 4.5	I	pH	од.	0,03
		$[\text{Pb}^{2+}]_n$	мг/дм ³	0,002
		$[\text{Pb}^{2+}]_k$	мг/дм ³	0,015
	II	pH	од.	0,05
		$[\text{Pb}^{2+}]_n$	мг/дм ³	0,002
		$[\text{Pb}^{2+}]_k$	мг/дм ³	0,011
	III	pH	од.	0,040
		$[\text{Pb}^{2+}]_n$	мг/дм ³	0,011
		$[\text{Pb}^{2+}]_k$	мг/дм ³	0,002
	IV	pH	од.	0,080
		$[\text{Pb}^{2+}]_k$	мг/дм ³	0,011
	V	pH	од.	0,070
		$[\text{Pb}^{2+}]_k$	мг/дм ³	$0,104 \cdot 10^{-4}$
	VI	pH	од.	0,080
		$[\text{Pb}^{2+}]_k$	мг/дм ³	$0,105 \cdot 10^{-7}$
Рис. 4.23		$[\text{Cu}^{2+}]_k$	мг/дм ³	0,150
		$[\text{Cu}^{2+}]_k$	мг/дм ³	0,100
Рис. 4.25		$[\text{Cu}^{2+}]_k \cdot 10^6$	мг/дм ³	0,150
		pH	од.	0,077
Рис. 4.27		$[\text{Cu}^{2+}]_k$	мг/дм ³	0,150
		$[\text{Cu}^{2+}]_k$	мг/дм ³	0,140
		pH	од.	0,380
		pH	од.	0,230
Рис. 4.29		$[\text{Cu}^{2+}]_k$	мг/дм ³	0,049
		pH	од.	0,100

Продовження таблиці А.1

1	2	3	4	5
Рис. 4.31	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{к}}$	мг/дм ³	0,030	1,205
	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{к}}$	мг/дм ³	0,003	1,486
	pH	од.	0,130	3,133
Рис. 4.33	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{к}}$	мг/дм ³	0,045	1,138
	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{к}}$	мг/дм ³	0,044	1,119
	pH	од.	0,050	0,885
	pH	од.	0,150	2,586
Рис. 4.35	$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{п}} \cdot 10^2$	мг/дм ³	0,107	2,202
	$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{п}} \cdot 10^2$	мг/дм ³	0,105	2,404
	$\text{Ж}_{\text{п}} \cdot 10^2$	мг-екв/дм ³	0,450	1,856
	$\text{Ж}_{\text{п}} \cdot 10^2$	мг-екв/дм ³	0,425	1,858
	pH	од.	0,110	1,724
	pH	од.	0,070	1,211
Рис. 4.36	$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{к}} \cdot 10$	мг/дм ³	0,140	0,761
	$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{к}} \cdot 10$	мг/дм ³	0,125	0,648
	$\text{Ж}_{\text{к}}$	мг-екв/дм ³	0,125	0,239
	$\text{Ж}_{\text{к}}$	мг-екв/дм ³	0,125	0,231
Рис. 4.38	$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{п}} \cdot 10^2$	мг/дм ³	0,053	2,257
	$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{п}} \cdot 10^2$	мг/дм ³	0,024	3,046
	$\text{Ж}_{\text{п}} \cdot 10^2$	мг-екв/дм ³	0,093	0,827
	$\text{Ж}_{\text{п}} \cdot 10^2$	мг-екв/дм ³	0,125	0,542
	pH	од.	0,110	1,687
	pH	од.	0,169	2,975
Рис. 4.40	$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{к}} \cdot 10$	мг/дм ³	0,075	0,671
	$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{к}} \cdot 10$	мг/дм ³	0,073	0,789
	$\text{Ж}_{\text{к}}$	мг-екв/дм ³	0,250	0,524
	$\text{Ж}_{\text{к}}$	мг-екв/дм ³	0,230	0,547
Рис. 4.41	$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{п}} \cdot 10^2$	мг/дм ³	0,065	2,658
	$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{п}} \cdot 10^2$	мг/дм ³	0,043	2,934
	$\text{Ж}_{\text{п}} \cdot 10^2$	мг-екв/дм ³	0,310	1,463
	$\text{Ж}_{\text{п}} \cdot 10^2$	мг-екв/дм ³	0,335	1,392
	pH	од.	0,080	1,246
	pH	од.	0,060	0,962
Рис. 4.43	$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{к}} \cdot 10$	мг/дм ³	0,200	1,141
	$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{к}} \cdot 10$	мг/дм ³	0,195	1,065
	$\text{Ж}_{\text{к}}$	мг-екв/дм ³	0,200	0,383
	$\text{Ж}_{\text{к}}$	мг-екв/дм ³	0,165	0,329
Табл. 4.7	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{к}}$	мг/дм ³	0,011	1,197
	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{к}}$	мг/дм ³	0,007	2,134
	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{к}}$	мг/дм ³	$0,365 \cdot 10^{-3}$	2,444
	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{к}}$	мг/дм ³	$0,700 \cdot 10^{-5}$	3,665

Додаток Б

Математична обробка графічних матеріалів

Таблиця Б.1 – Результати математичної обробки експериментальних да-

них

Рисунок	Крива	Рівняння	R ²
1	2	3	4
3.1	1	$-4E-07x^4 + 0.0002x^3 - 0.0188x^2 + 0.8234x + 87.029$	0.971
	2	$1.5712x - 0.77$	1.000
	3	$-1E-05x^3 + 0.0048x^2 - 0.5317x + 64.822$	0.541
3.2	1	$-18.533x^3 + 95.4x^2 - 166.47x + 161.6$	1.000
	2	$-9.3333x^3 + 35x^2 - 45.167x + 92$	1.000
	3	$-77.733x^3 + 293.4x^2 - 276.07x + 124.3$	1.000
	4	$143.98x - 1.2$	0.995
	5	$-24.8x^3 + 117.4x^2 - 182.3x + 133.7$	1.000
	6	$-23.78x + 110.6$	0.993
3.3	1	$0.0324x^3 - 0.0772x^2 - 0.005x + 0.0213$	0.987
	2	$-0.0006x^6 + 0.0115x^5 - 0.0839x^4 + 0.2762x^3 - 0.4033x^2 + 0.2038x - 0.0062$	0.986
	3	$0.0024x^6 - 0.0563x^5 + 0.4784x^4 - 1.7544x^3 + 2.7075x^2 - 1.2757x + 0.0442$	0.989
	4	$-0.0032x^6 + 0.0727x^5 - 0.6198x^4 + 2.5279x^3 - 5.0712x^2 + 4.3468x + 0.0598$	0.919
3.4	1	$-0.0128x^6 + 0.4329x^5 - 5.7098x^4 + 37.017x^3 - 121.75x^2 + 186.72x + 0.5493$	0.994
	2	$-0.0057x^6 + 0.2365x^5 - 3.7188x^4 + 27.818x^3 - 102.84x^2 + 173.34x + 0.906$	0.989
	3	$-0.0093x^6 + 0.3443x^5 - 4.9232x^4 + 33.957x^3 - 116.67x^2 + 183.98x + 0.5364$	0.989
	4	$-0.0113x^6 + 0.382x^5 - 5.1097x^4 + 33.886x^3 - 114.36x^2 + 179.17x + 0.7475$	0.992
	5	$-0.013x^6 + 0.4302x^5 - 5.6231x^4 + 36.342x^3 - 119.53x^2 + 183.29x + 0.6064$	0.994
	6	$0.0001x^6 - 0.0011x^5 - 0.0294x^4 + 0.5x^3 - 2.4829x^2 + 4.7179x + 0.0117$	0.994
	7	$-0.0011x^6 + 0.0374x^5 - 0.4916x^4 + 3.1821x^3 - 10.453x^2 + 15.923x + 0.0587$	0.991
3.5	1	$-0.0001x^6 + 0.0035x^5 - 0.0415x^4 + 0.2209x^3 - 0.5397x^2 + 0.533x - 0.0372$	0.997
	2	$-0.0005x^6 + 0.0174x^5 - 0.2434x^4 + 1.6532x^3 - 5.5753x^2 + 8.4789x + 0.5512$	0.876
	3	$-1E-04x^6 + 0.0028x^5 - 0.0286x^4 + 0.1299x^3 - 0.26x^2 + 0.1838x - 0.0153$	0.993
3.6	1	$-1E-09x^6 + 9E-07x^5 - 0.0002x^4 + 0.0331x^3 - 2.1878x^2 + 56.615x - 1.3894$	0.992
	2	$-4E-10x^6 + 3E-07x^5 - 9E-05x^4 + 0.0126x^3 - 0.8755x^2 + 24.254x + 0.5097$	0.999
	3	$5E-11x^6 - 3E-08x^5 + 6E-06x^4 - 0.0005x^3 - 0.007x^2 + 2.7587x - 0.3375$	0.998
	4	$4E-11x^6 - 2E-08x^5 + 6E-06x^4 - 0.0005x^3 + 0.0046x^2 + 2.2759x - 0.0801$	0.999
	5	$3E-11x^6 - 2E-08x^5 + 4E-06x^4 - 0.0004x^3 + 0.0083x^2 + 1.6025x - 0.1679$	0.999
	6	$4E-11x^6 - 2E-08x^5 + 6E-06x^4 - 0.0006x^3 + 0.0106x^2 + 1.8764x - 0.3735$	0.998
3.7	1	$-5E-14x^5 + 1E-10x^4 - 1E-07x^3 + 4E-05x^2 - 0.0039x + 99.594$	0.383
	2	$0.0062x + 0.0068$	0.999
	3	$2E-12x^5 - 4E-09x^4 + 4E-06x^3 - 0.0019x^2 + 0.4109x + 65.433$	0.978
3.8	1	$36.532x + 15.415$	0.979
	2	$-37.81x^2 + 213.29x - 25.193$	1.000
	3	$49.733x^3 - 188.4x^2 + 209.17x + 24.1$	1.000
	4	$45.3x^2 - 118.75x + 147.58$	0.992
3.9	1	$0.0013x^6 - 0.039x^5 + 0.4531x^4 - 2.5705x^3 + 7.3048x^2 - 9.2048x + 4.6123$	0.937
	2	$0.0014x^6 - 0.0429x^5 + 0.5013x^4 - 2.8565x^3 + 8.1513x^2 - 10.551x + 4.6238$	0.958
	3	$3E-05x^6 - 0.0011x^5 + 0.0143x^4 - 0.088x^3 + 0.2786x^2 - 0.4919x + 0.5628$	0.996
	4	$0.0016x^6 - 0.0471x^5 + 0.541x^4 - 3.0232x^3 + 8.4724x^2 - 10.853x + 4.6235$	0.959
	5	$-5E-05x^6 + 0.0016x^5 - 0.0181x^4 + 0.1029x^3 - 0.2945x^2 + 0.3154x + 4.7993$	0.994
	6	$0.0087x^6 - 0.2626x^5 + 3.0851x^4 - 17.72x^3 + 51.047x^2 - 66.835x + 28.871$	0.959
	7	$0.0089x^6 - 0.2682x^5 + 3.1295x^4 - 17.862x^3 + 51.183x^2 - 66.688x + 28.85$	0.956

Продовження таблиці Б.1

1	2	3	4
3.10	1	$0.0004x^6 - 0.0143x^5 + 0.2148x^4 - 1.5526x^3 + 5.5995x^2 - 9.079x + 7.7823$	0.991
	2	$-0.0004x^6 + 0.0117x^5 - 0.1464x^4 + 0.9167x^3 - 3.0095x^2 + 4.496x + 7.8481$	0.968
	3	$-0.0003x^6 + 0.0101x^5 - 0.1311x^4 + 0.8447x^3 - 2.7885x^2 + 4.0985x + 7.832$	0.973
	4	$0.0004x^6 - 0.0144x^5 + 0.2041x^4 - 1.4366x^3 + 5.1632x^2 - 8.3442x + 7.7722$	0.986
3.11	1	$-0.0115x^6 + 0.3962x^5 - 5.314x^4 + 35.102x^3 - 117.81x^2 + 183.73x + 0.6358$	0.992
	2	$-0.0115x^6 + 0.3962x^5 - 5.314x^4 + 35.102x^3 - 117.81x^2 + 183.73x + 0.6358$	0.992
	3	$-0.0093x^6 + 0.3379x^5 - 4.769x^4 + 32.808x^3 - 113.43x^2 + 181.09x + 0.6725$	0.991
	4	$-0.0119x^6 + 0.4046x^5 - 5.3751x^4 + 35.187x^3 - 117.11x^2 + 181.7x + 0.6014$	0.993
	5	$-0.0123x^6 + 0.4131x^5 - 5.4106x^4 + 34.886x^3 - 114.02x^2 + 167.5x + 0.7157$	0.983
	6	$-0.0125x^6 + 0.4232x^5 - 5.5868x^4 + 36.264x^3 - 119.39x^2 + 182.59x + 0.6148$	0.993
	7	$-0.0119x^6 + 0.4046x^5 - 5.3751x^4 + 35.187x^3 - 117.11x^2 + 181.7x + 0.6014$	0.993
	8	$-0.0104x^6 + 0.3535x^5 - 4.7197x^4 + 31.163x^3 - 105.15x^2 + 165.12x + 0.5477$	0.993
3.12	1	$-0.0025x^5 + 0.0708x^4 - 0.7278x^3 + 3.3377x^2 - 6.4977x + 4.0086$	0.822
	2	$0.0002x^6 - 0.0091x^5 + 0.1428x^4 - 1.0874x^3 + 4.1293x^2 - 6.9841x + 4.2321$	0.856
	3	$0.0003x^6 - 0.0105x^5 + 0.1391x^4 - 0.8888x^3 + 2.8141x^2 - 3.9944x + 1.8258$	0.909
	4	$7E-05x^6 - 0.0027x^5 + 0.0401x^4 - 0.29x^3 + 1.0418x^2 - 1.6818x + 0.8744$	0.882
3.13	1	$0.0048x^6 - 0.3x^5 + 7.0521x^4 - 74.906x^3 + 331.42x^2 - 349.49x - 5.3622$	0.933
	2	$0.0022x^6 - 0.1385x^5 + 3.2867x^4 - 35.313x^3 + 158.31x^2 - 168.38x - 6.05$	0.965
	3	$-0.0017x^6 + 0.1277x^5 - 3.8285x^4 + 55.986x^3 - 398.72x^2 + 1108.5x - 15.672$	0.945
	4	$-0.001x^6 + 0.0701x^5 - 1.8498x^4 + 23.638x^3 - 146.01x^2 + 349.29x + 0.8985$	0.989
	5	$0.0001x^6 - 0.0105x^5 + 0.2816x^4 - 3.5747x^3 + 20.238x^2 - 26.665x + 0.6758$	0.987
	6	$8E-05x^6 - 0.0061x^5 + 0.1737x^4 - 2.3606x^3 + 14.401x^2 - 19.453x + 0.0764$	0.999
	7	$8E-05x^6 - 0.0051x^5 + 0.1155x^4 - 1.0936x^3 + 2.5628x^2 + 21.061x - 0.619$	0.994
	8	$1E-05x^6 - 0.0004x^5 - 0.0012x^4 + 0.2831x^3 - 5.0569x^2 + 36.601x - 0.2977$	0.998
3.14	1	$0.0269x^3 - 0.6187x^2 + 3.703x + 0.0145$	0.982
	2	$-0.2247x^2 + 2.7411x + 1.7381$	0.787
	3	$0.1793x + 0.1243$	0.963
	4	$2.377x + 1.1839$	0.976
3.18	1	$0.3108x^5 - 3.4922x^4 + 13.011x^3 - 17.403x^2 + 10.615x - 0.1937$	0.998
	2	$0.3415x^5 - 4.7789x^4 + 20.546x^3 - 21.405x^2 + 7.1712x + 0.6316$	0.996
	3	$-0.008x^6 + 0.1722x^5 - 1.4436x^4 + 5.912x^3 - 12.087x^2 + 11.788x + 0.0275$	0.995
	4	$-0.0033x^6 + 0.0619x^5 - 0.4508x^4 + 1.5792x^3 - 2.7653x^2 + 2.4266x + 0.0087$	0.992
	5	$-0.0129x^6 + 0.2469x^5 - 1.8205x^4 + 6.5318x^3 - 11.826x^2 + 10.262x + 0.0135$	0.997
	6	$-0.0084x^6 + 0.1719x^5 - 1.3737x^4 + 5.3946x^3 - 10.712x^2 + 9.8033x + 0.0191$	0.993
3.19	1	$4.6433x^4 - 30.06x^3 + 63.953x^2 - 44.63x + 13.111$	0.976
	2	$-1.8x^5 + 12.96x^4 - 34.163x^3 + 39.14x^2 - 16.517x + 15.69$	1.000
	3	$-0.0933x^5 + 0.68x^4 - 1.87x^3 + 2.35x^2 - 1.1667x + 11.39$	1.000
	4	$0.01x^4 - 0.0552x^3 + 0.0969x^2 - 0.0535x + 3.3098$	0.881
	5	$-13.04x^5 + 98.267x^4 - 280.1x^3 + 373.43x^2 - 228.56x + 54$	1.000
	6	$-17.36x^5 + 126.87x^4 - 346.37x^3 + 434.08x^2 - 241.22x + 48$	1.000
	7	$-13.2x^5 + 97.333x^4 - 273.23x^3 + 362.67x^2 - 220.37x + 48$	1.000
	8	$-0.8907x^5 + 7.0333x^4 - 21.12x^3 + 29.622x^2 - 18.634x + 7.4$	1.000
	9	$-0.648x^5 + 4.8x^4 - 13.323x^3 + 16.98x^2 - 9.4987x + 7.41$	1.000
	10	$0.9133x^3 - 4.4043x^2 + 6.0781x + 7.4643$	0.939
	11	$-1.5807x^3 + 7.4335x^2 - 10.201x + 7.2571$	0.949
3.20	1	$1.0567x^4 - 5.8826x^3 + 10.463x^2 - 5.8868x + 15.671$	0.911
	3	$0.0933x^5 - 0.5333x^4 + 0.9233x^3 - 0.3067x^2 - 0.3167x + 11.39$	1.000
	4	$0.96x^4 - 5.68x^3 + 11.3x^2 - 8.3986x + 7.3457$	0.981
	5	$-1.1733x^5 + 8.8x^4 - 24.867x^3 + 32.72x^2 - 19.77x + 7.36$	1.000
	6	$-0.5733x^4 + 3.5333x^3 - 7.6567x^2 + 6.5824x + 7.3529$	0.999
3.21	1	$-2.7405x^5 + 23.301x^4 - 64.575x^3 + 55.747x^2 + 8.3596x - 0.7209$	0.747
	2	$-2.5528x^5 + 21.551x^4 - 59.684x^3 + 53.603x^2 + 2.789x - 0.4935$	0.784

Продовження таблиці Б.1

1	2	3	4
3.21	3	$-4.2121x^5 + 40.31x^4 - 137.49x^3 + 185.85x^2 - 35.993x - 0.4775$	0.994
	4	$-4.5953x^5 + 43.531x^4 - 146.4x^3 + 194.93x^2 - 39.495x - 0.383$	0.996
3.22	1	$0.169x^4 - 1.5776x^3 + 4.9264x^2 - 5.1431x + 1.7473$	0.956
	2	$0.0523x^6 - 0.6666x^5 + 3.3582x^4 - 8.3738x^3 + 10.359x^2 - 5.1006x + 1.0248$	0.999
	3	$6.0157x^5 - 61.532x^4 + 244.87x^3 - 464.98x^2 + 363.23x + 1.1914$	0.970
	4	$-5.1004x^6 + 65.004x^5 - 327.49x^4 + 816.69x^3 - 1010.4x^2 + 497.55x + 0.0204$	0.999
3.24	1	$-0.0273x^6 + 0.5298x^5 - 4.1895x^4 + 16.776x^3 - 33.724x^2 + 26.988x + 0.0916$	0.929
	2	$-0.1025x^6 + 1.5579x^5 - 9.1965x^4 + 26.326x^3 - 36.665x^2 + 20.426x + 2.0545$	0.980
	3	$-1.3309x^6 + 20.413x^5 - 122.55x^4 + 363.44x^3 - 550.64x^2 + 393.21x + 0.3064$	0.997
3.25	1	$0.1164x^5 - 1.3115x^4 + 5.8015x^3 - 12.374x^2 + 12.617x + 0.025$	0.999
	2	$-0.0718x^5 + 0.8275x^4 - 3.1061x^3 + 4.0635x^2 + 2.3731x + 0.0315$	0.998
	3	$0.0047x^6 - 0.07x^5 + 0.3545x^4 - 0.5509x^3 - 0.9592x^2 + 3.905x + 0.0021$	0.999
3.26	1	$-0.7843x^6 + 13.292x^5 - 88.038x^4 + 287.19x^3 - 476.19x^2 + 368.51x + 0.6159$	0.993
	2	$-0.7836x^6 + 13.296x^5 - 88.137x^4 + 287.71x^3 - 477.33x^2 + 369.5x + 0.6175$	0.993
	3	$0.0251x^6 - 0.4304x^5 + 2.872x^4 - 9.369x^3 + 15.294x^2 - 11.134x + 5.5528$	0.991
	4	$0.0134x^6 - 0.2272x^5 + 1.506x^4 - 4.9401x^3 + 8.2604x^2 - 6.059x + 4.2281$	0.984
3.27	1	$-0.0007x^4 + 0.002x^3 + 0.0119x^2 + 0.0274x + 0.0009$	0.997
	2	$1.2474x^3 - 13.714x^2 + 48.891x + 0.1163$	0.999
	3	$15.881x + 5.0214$	0.841
	4	$-0.2825x^4 + 4.0396x^3 - 23.72x^2 + 72.316x + 0.2411$	0.998
	5	$-0.5208x^4 + 6.9183x^3 - 35.489x^2 + 89.362x + 0.17$	0.999
3.28	1	$0.1x^4 - 0.4426x^3 - 2.7556x^2 + 12.66x - 0.2937$	0.851
	2	$2.3056x^3 - 22.31x^2 + 54.361x - 2.0238$	0.899
	3	$0.0983x^4 - 1.0902x^3 + 3.3281x^2 + 0.899x - 0.0509$	0.995
	4	$0.1867x^4 - 1.9913x^3 + 5.8656x^2 + 0.1886x - 0.0383$	0.998
3.29	1	$-0.1256x^5 + 1.261x^4 - 3.5351x^3 + 2.8013x^2 + 4.9568x + 0.1747$	0.994
	2	$0.0464x^6 - 0.8062x^5 + 4.7078x^4 - 10.571x^3 + 7.8132x^2 + 4.6518x + 0.0729$	0.988
	3	$0.0333x^5 - 0.426x^4 + 1.8953x^3 - 3.2749x^2 + 3.141x + 0.0932$	0.976
	4	$-0.0456x^6 + 0.7324x^5 - 4.4171x^4 + 12.268x^3 - 15.196x^2 + 8.1567x + 0.0142$	0.986
	5	$-0.0174x^6 + 0.3106x^5 - 2.0164x^4 + 5.9734x^3 - 8.5957x^2 + 7.2616x + 0.0679$	0.979
	6	$-0.057x^6 + 0.9831x^5 - 6.5294x^4 + 20.726x^3 - 31.644x^2 + 21.513x - 0.0111$	0.985
3.30	1	$-0.6949x^6 + 12.064x^5 - 81.642x^4 + 271.09x^3 - 456.94x^2 + 356.42x + 0.7045$	0.989
	2	$-0.8218x^6 + 13.954x^5 - 91.957x^4 + 296.25x^3 - 483.6x^2 + 365.87x + 0.558$	0.991
	3	$-0.7414x^6 + 12.625x^5 - 84.105x^4 + 276.44x^3 - 463.12x^2 + 362.04x + 0.6319$	0.992
	4	$-0.7384x^6 + 12.566x^5 - 83.711x^4 + 275.37x^3 - 462.01x^2 + 361.42x + 0.6028$	0.993
	5	$0.0159x^5 - 0.2454x^4 + 1.4009x^3 - 3.6193x^2 + 3.9765x + 6.8798$	0.945
	6	$0.0293x^5 - 0.4199x^4 + 2.2396x^3 - 5.4388x^2 + 5.7223x + 6.2877$	0.962
	7	$0.0301x^6 - 0.5103x^5 + 3.3788x^4 - 11.026x^3 + 18.303x^2 - 14.146x + 6.5263$	0.993
	8	$0.0243x^6 - 0.4079x^5 + 2.6558x^4 - 8.4195x^3 + 13.224x^2 - 8.9913x + 6.0693$	0.975
3.31	1	$0.1925x^4 - 1.2272x^3 + 1.4997x^2 + 4.4308x + 0.4902$	0.975
	2	$0.0606x^4 - 0.0892x^3 - 1.52x^2 + 7.123x + 0.3266$	0.993
	3	$0.0381x^6 - 0.4766x^5 + 2.1802x^4 - 4.3737x^3 + 3.5366x^2 + 0.4888x + 0.0491$	0.996
	4	$0.0316x^6 - 0.3753x^5 + 1.5622x^4 - 2.532x^3 + 0.8452x^2 + 2.1118x + 0.0437$	0.997
	5	$0.0431x^6 - 0.6086x^5 + 3.1565x^4 - 6.9861x^3 + 4.5227x^2 + 4.5557x - 0.0339$	0.993
	6	$0.1x^5 - 1.3059x^4 + 6.3628x^3 - 14.212x^2 + 14.223x + 0.0446$	0.995
3.32	1	$-0.8448x^6 + 14.05x^5 - 91.404x^4 + 293.14x^3 - 478.3x^2 + 362.88x + 0.6717$	0.991
	2	$-0.7849x^6 + 13.231x^5 - 87.239x^4 + 283.48x^3 - 468.35x^2 + 359.18x + 0.6578$	0.991
	3	$-0.8127x^6 + 13.64x^5 - 89.564x^4 + 290.01x^3 - 478.12x^2 + 367.79x + 0.5779$	0.994
	4	$-0.8127x^6 + 13.64x^5 - 89.564x^4 + 290.01x^3 - 478.12x^2 + 367.79x + 0.5779$	0.994
	5	$0.0381x^5 - 0.5541x^4 + 2.98x^3 - 7.2342x^2 + 7.5894x + 6.7949$	0.964
	6	$0.0539x^5 - 0.769x^4 + 4.0474x^3 - 9.5925x^2 + 9.791x + 6.2438$	0.965
	7	$0.0315x^6 - 0.5354x^5 + 3.5583x^4 - 11.665x^3 + 19.479x^2 - 15.122x + 6.9236$	0.992

Продовження таблиці Б.1

1	2	3	4
3.32	8	$0.0204x^6 - 0.3411x^5 + 2.2175x^4 - 7.0452x^3 + 11.226x^2 - 8.0782x + 5.9323$	0.984
3.33	1	$1.7067x^3 - 17.566x^2 + 64.264x + 0.1091$	0.999
	2	$-0.605x^3 - 0.8629x^2 + 33.986x + 0.0423$	1.000
	3	$-4.9533x^3 + 29.211x^2 - 13.472x - 0.3411$	0.999
	4	$1.5817x^3 - 17.946x^2 + 71.141x + 0.0266$	1.000
3.34	1	$-5.875x^3 + 14.829x^2 + 43.561x - 3.0529$	0.924
	2	$-10.233x^4 + 103.05x^3 - 349.42x^2 + 406.6x - 9E-11$	1.000
	3	$-12.355x^4 + 118.92x^3 - 379.15x^2 + 408.09x - 8E-11$	1.000
	4	$7.6733x^3 - 62.05x^2 + 128.4x + 2.296$	0.924
	5	$1.0342x^4 - 12.182x^3 + 42.981x^2 - 18.513x - 3E-10$	1.000
	6	$1.7642x^3 - 19.195x^2 + 73.256x - 0.021$	1.000
	7	$-0.4325x^4 + 5.8433x^3 - 30.348x^2 + 77.327x - 3E-10$	1.000
	8	$-0.6108x^4 + 4.655x^3 - 15.429x^2 + 47.765x - 3E-10$	1.000
3.35	1	$258.88x^6 - 1756.4x^5 + 4655.9x^4 - 6078.3x^3 + 4033.5x^2 - 1249.5x + 134.37$	0.993
	2	$-191.48x^6 + 1299.1x^5 - 3443.7x^4 + 4495.8x^3 - 2983.3x^2 + 924.17x + 0.617$	0.993
3.36	1	$1E-12x^6 - 6E-10x^5 + 4E-08x^4 + 1E-05x^3 - 0.0022x^2 + 0.1139x - 0.044$	0.837
	2	$3E-11x^6 - 2E-08x^5 + 5E-06x^4 - 0.0006x^3 + 0.0282x^2 + 0.1281x - 0.1632$	0.999
3.37	1	$-0.141x^6 + 2.2794x^5 - 13.838x^4 + 39.257x^3 - 52.035x^2 + 31.651x - 0.1105$	0.998
	2	$0.0035x^6 - 0.0499x^5 + 0.2307x^4 - 0.2678x^3 - 0.6114x^2 + 1.8353x + 0.0108$	0.995
	3	$-0.0192x^6 + 0.265x^5 - 1.4031x^4 + 3.7925x^3 - 5.7337x^2 + 5.0998x - 0.0205$	0.995
	4	$-0.0413x^6 + 0.6535x^5 - 4.0226x^4 + 12.566x^3 - 21.83x^2 + 28.646x + 0.1423$	0.997
	5	$-0.0121x^6 + 0.1984x^5 - 1.2484x^4 + 3.7685x^3 - 5.6183x^2 + 3.9363x + 0.0071$	0.989
	6	$0.0003x^6 + 0.0038x^5 - 0.0963x^4 + 0.5994x^3 - 1.5032x^2 + 1.5362x + 0.0068$	0.967
3.38	1	$-0.1027x^6 + 1.6071x^5 - 9.399x^4 + 25.751x^3 - 33.51x^2 + 21.93x + 0.0748$	0.998
	2	$0.0136x^5 - 0.1531x^4 + 0.6126x^3 - 1.1435x^2 + 1.6933x + 0.0006$	0.993
	3	$0.0101x^6 - 0.1405x^5 + 0.7097x^4 - 1.5809x^3 + 1.5295x^2 + 0.0342x + 0.0129$	0.990
	4	$-0.4308x^4 + 5.0468x^3 - 18.371x^2 + 27.483x + 0.2797$	0.996
	5	$-0.009x^6 + 0.1522x^5 - 0.9931x^4 + 3.1618x^3 - 5.049x^2 + 3.7747x + 0.0065$	0.993
	6	$-0.0059x^6 + 0.0895x^5 - 0.533x^4 + 1.5997x^3 - 2.5981x^2 + 2.3008x + 0.0134$	0.969
3.39	1	$-0.769x^6 + 13.055x^5 - 86.659x^4 + 283.48x^3 - 471.72x^2 + 366.25x + 0.629$	0.993
	2	$-0.7851x^6 + 13.314x^5 - 88.218x^4 + 287.85x^3 - 477.37x^2 + 369.51x + 0.616$	0.993
	3	$-0.7826x^6 + 13.279x^5 - 88.033x^4 + 287.39x^3 - 476.84x^2 + 369.25x + 0.6186$	0.993
	4	$-0.7798x^6 + 13.232x^5 - 87.723x^4 + 286.37x^3 - 475x^2 + 366.63x + 0.602$	0.993
	5	$-0.0177x^6 + 0.2868x^5 - 1.7911x^4 + 5.4172x^3 - 8.1275x^2 + 5.3452x + 7.301$	0.980
	6	$0.0354x^6 - 0.5998x^5 + 3.9752x^4 - 12.975x^3 + 21.527x^2 - 16.665x + 7.2416$	0.993
	7	$0.0268x^6 - 0.4508x^5 + 2.9538x^4 - 9.4851x^3 + 15.368x^2 - 11.427x + 5.9674$	0.988
	8	$-0.0179x^6 + 0.2936x^5 - 1.8717x^4 + 5.8086x^3 - 8.9411x^2 + 5.8978x + 6.1381$	0.953
3.40	1	$-0.776x^6 + 13.174x^5 - 87.403x^4 + 285.66x^3 - 474.64x^2 + 367.9x + 0.6112$	0.993
	2	$-0.7838x^6 + 13.295x^5 - 88.103x^4 + 287.56x^3 - 477.08x^2 + 369.42x + 0.6185$	0.993
	3	$-0.7852x^6 + 13.315x^5 - 88.222x^4 + 287.88x^3 - 477.48x^2 + 369.68x + 0.6164$	0.993
	4	$-0.7784x^6 + 13.215x^5 - 87.629x^4 + 286.04x^3 - 474.38x^2 + 366.86x + 0.6097$	0.993
	5	$-0.0214x^6 + 0.3643x^5 - 2.4355x^4 + 8.0463x^3 - 13.537x^2 + 10.34x + 7.2998$	0.988
	6	$0.0305x^6 - 0.5233x^5 + 3.5261x^4 - 11.776x^3 + 20.122x^2 - 15.907x + 7.2712$	0.996
	7	$-0.0496x^6 + 0.8348x^5 - 5.4532x^4 + 17.323x^3 - 27.265x^2 + 18.679x + 6.0446$	0.974
	8	$0.032x^6 - 0.5406x^5 + 3.5524x^4 - 11.434x^3 + 18.518x^2 - 13.629x + 6.416$	0.990
3.41	1	$-1.5437x^5 + 24.617x^4 - 132.37x^3 + 259.18x^2 - 98.89x - 1E-09$	1.000
	2	$1.4734x^5 - 23.655x^4 + 140.58x^3 - 368.01x^2 + 362.31x - 7E-10$	1.000
	3	$-2.6771x^5 + 30.677x^4 - 107.91x^3 + 86.598x^2 + 103.61x - 8E-10$	1.000
	4	$1.3537x^5 - 22.231x^4 + 136.67x^3 - 374.44x^2 + 388.65x - 6E-10$	1.000
	5	$0.0957x^5 + 0.1446x^4 - 9.6479x^3 + 38.53x^2 - 12.433x - 6E-09$	1.000
	6	$-0.1427x^5 + 1.4067x^4 - 2.335x^3 - 15.912x^2 + 68.323x - 6E-09$	1.000
	7	$-0.8393x^5 + 11.143x^4 - 51.022x^3 + 84.372x^2 + 5.186x - 8E-09$	1.000

Продовження таблиці Б.1

1	2	3	4
3.41	8	$-0.1606x^5 + 1.85x^4 - 5.4637x^3 - 8.695x^2 + 66.859x - 7E-09$	1.000
3.42	1	$-0.1106x^4 + 2.3667x^3 - 19.23x^2 + 70.704x + 0.06$	0.999
	2	$3.67x^3 - 32.711x^2 + 95.728x + 0.2566$	0.999
	3	$1.1092x^3 - 14.933x^2 + 64.107x - 0.2847$	0.999
	4	$0.2178x^5 - 1.6108x^4 - 0.8258x^3 + 21.936x^2 - 6.717x - 6E-09$	1.000
3.45	1	$-0.0142x^6 + 0.2257x^5 - 1.3907x^4 + 4.2186x^3 - 6.483x^2 + 4.7253x + 0.0033$	0.999
	2	$-0.0652x^4 + 0.6482x^3 - 1.8407x^2 + 2.9642x + 0.0434$	0.997
	3	$-0.0083x^6 + 0.1399x^5 - 0.9339x^4 + 3.1659x^3 - 5.5688x^2 + 4.7229x + 0.0103$	0.997
	4	$-0.0115x^6 + 0.1858x^5 - 1.1651x^4 + 3.5928x^3 - 5.6525x^2 + 4.2766x + 0.0072$	0.997
3.46	1	$-0.7748x^6 + 13.152x^5 - 87.227x^4 + 284.91x^3 - 473x^2 + 366.52x + 0.6153$	0.993
	2	$-0.7951x^6 + 13.448x^5 - 88.82x^4 + 288.75x^3 - 477.22x^2 + 367.76x + 0.618$	0.993
	3	$-0.7791x^6 + 13.214x^5 - 87.555x^4 + 285.64x^3 - 473.58x^2 + 366.42x + 0.6102$	0.993
	4	$-0.7752x^6 + 13.155x^5 - 87.231x^4 + 284.86x^3 - 472.79x^2 + 366.2x + 0.6112$	0.993
	5	$0.0197x^5 - 0.2778x^4 + 1.4434x^3 - 3.3772x^2 + 3.3698x + 7.1815$	0.962
	6	$-0.0053x^6 + 0.1051x^5 - 0.8414x^4 + 3.3694x^3 - 6.7749x^2 + 5.6022x + 5.6401$	0.975
	7	$0.0324x^6 - 0.5496x^5 + 3.6427x^4 - 11.911x^3 + 19.861x^2 - 15.468x + 7.0721$	0.992
	8	$0.0226x^6 - 0.3856x^5 + 2.5678x^4 - 8.4015x^3 + 13.877x^2 - 10.429x + 5.5826$	0.991
3.47	1	$-0.0685x^6 + 1.0767x^5 - 6.4044x^4 + 17.798x^3 - 23.389x^2 + 16.941x + 0.0591$	0.997
	2	$-0.0258x^6 + 0.3749x^5 - 2.0965x^4 + 5.9773x^3 - 10.375x^2 + 14.099x + 0.0189$	0.999
	3	$-0.0962x^6 + 1.5085x^5 - 8.9412x^4 + 24.826x^3 - 32.772x^2 + 21.808x + 0.0277$	0.994
	4	$0.0854x^6 - 1.2885x^5 + 7.0761x^4 - 16.29x^3 + 10.2x^2 + 14.783x - 0.064$	0.998
3.48	1	$-0.78x^6 + 13.235x^5 - 87.755x^4 + 286.61x^3 - 475.86x^2 + 368.6x + 0.6135$	0.993
	2	$-0.7828x^6 + 13.282x^5 - 88.039x^4 + 287.38x^3 - 476.71x^2 + 368.79x + 0.6154$	0.993
	3	$-0.7786x^6 + 13.212x^5 - 87.62x^4 + 286.22x^3 - 475.32x^2 + 368.31x + 0.6151$	0.993
	4	$-0.7898x^6 + 13.385x^5 - 88.61x^4 + 288.77x^3 - 478.01x^2 + 368.76x + 0.6211$	0.993
	5	$-0.0155x^6 + 0.2698x^5 - 1.8386x^4 + 6.2265x^3 - 10.871x^2 + 8.871x + 7.3589$	0.985
	6	$-0.0314x^6 + 0.5317x^5 - 3.5125x^4 + 11.422x^3 - 18.868x^2 + 14.502x + 5.574$	0.993
	7	$0.034x^6 - 0.5749x^5 + 3.8x^4 - 12.376x^3 + 20.519x^2 - 15.851x + 7.1233$	0.993
	8	$0.0122x^6 - 0.2196x^5 + 1.5577x^4 - 5.503x^3 + 9.8673x^2 - 7.717x + 5.3289$	0.989
3.49	1	$-0.44x^3 - 3.2893x^2 + 44.122x + 0.0494$	1.000
	2	$-0.5842x^3 - 2.5729x^2 + 43.211x - 0.0247$	1.000
	3	$-0.6683x^3 - 2.0414x^2 + 42.894x + 0.0431$	1.000
	4	$0.3829x^4 - 1.8758x^3 - 7.7129x^2 + 61.026x - 3E-10$	1.000
3.50	1	$-3.2708x^4 + 40.408x^3 - 184.98x^2 + 305.84x - 2E-10$	1.000
	2	$-4.2188x^4 + 48.513x^3 - 207.06x^2 + 324.56x - 2E-10$	1.000
	3	$-8.6688x^4 + 82.688x^3 - 280.26x^2 + 356.74x - 2E-10$	1.000
	4	$-6.9192x^4 + 68.983x^3 - 245.83x^2 + 326.27x - 1E-10$	1.000
	5	$0.4858x^4 - 4.9583x^3 + 9.5542x^2 + 34.708x - 3E-10$	1.000
	6	$0.3996x^4 - 4.2025x^3 + 7.2454x^2 + 37.418x - 3E-10$	1.000
	7	$-0.2658x^4 + 1.5167x^3 - 7.3992x^2 + 46.388x - 3E-10$	1.000
	8	$-0.4917x^3 - 3.0336x^2 + 43.811x + 0.0049$	1.000
4.1	1	$-5E-11x^6 + 1E-08x^5 - 1E-06x^4 + 7E-05x^3 - 0.0017x^2 + 0.0173x + 9.5589$	0.825
	2	$-3E-11x^6 + 9E-09x^5 - 1E-06x^4 + 6E-05x^3 - 0.002x^2 + 0.029x + 10.123$	0.971
	3	$-5E-11x^6 + 2E-08x^5 - 2E-06x^4 + 0.0001x^3 - 0.0038x^2 + 0.0549x + 10.737$	0.996
	4	$6E-11x^6 - 2E-08x^5 + 2E-06x^4 - 0.0001x^3 + 0.0028x^2 - 0.0363x + 12.602$	0.974
4.2	1	$2E-13x^6 - 5E-11x^5 + 5E-09x^4 - 2E-07x^3 + 3E-06x^2 - 0.0001x + 0.1$	0.995
	2	$9E-13x^6 - 3E-10x^5 + 3E-08x^4 - 1E-06x^3 + 3E-05x^2 - 0.0003x + 0.125$	0.996
	3	$2E-13x^6 - 8E-11x^5 + 1E-08x^4 - 7E-07x^3 + 2E-05x^2 - 0.0002x + 0.08$	0.963
	4	$-3E-13x^6 + 1E-10x^5 - 1E-08x^4 + 5E-07x^3 - 1E-05x^2 - 3E-05x + 0.082$	0.989
4.3	1	$-1E-08x^5 + 2E-06x^4 - 0.0002x^3 + 0.0098x^2 - 0.0674x + 0.9167$	0.992
	2	$-7E-10x^6 + 2E-07x^5 - 2E-05x^4 + 0.001x^3 - 0.0197x^2 + 0.1718x + 0.2667$	0.995
	3	$-1E-09x^6 + 4E-07x^5 - 5E-05x^4 + 0.0028x^3 - 0.0843x^2 + 1.1596x - 4.3056$	0.944

Продовження таблиці Б.1

1	2	3	4
4.3	4	$9E-10x^6 - 3E-07x^5 + 3E-05x^4 - 0.0017x^3 + 0.0451x^2 - 0.4174x + 2.3035$	0.982
4.4	1	$-0.2657x + 71.528$	0.997
	2	$-0.3738x + 80.681$	0.995
4.5	3	$-3E-10x^6 + 9E-08x^5 - 1E-05x^4 + 0.0008x^3 - 0.0308x^2 + 0.598x + 21.378$	0.989
4.6	3	$1.2061\ln(x) - 3.0767$	0.933
	4	$0.0279x - 0.2827$	0.979
4.8	1	$2E-09x^6 - 5E-07x^5 + 6E-05x^4 - 0.0034x^3 + 0.1031x^2 - 1.4779x + 10.827$	0.997
	2	$7E-10x^6 - 2E-07x^5 + 3E-05x^4 - 0.0016x^3 + 0.0495x^2 - 0.7396x + 10.84$	0.998
	3	$2E-09x^6 - 6E-07x^5 + 8E-05x^4 - 0.0045x^3 + 0.1376x^2 - 1.9671x + 10.819$	0.997
	4	$8.1014e^{0.0226x}$	0.956
	5	$9.3727e^{0.018x}$	0.987
	6	$7.584e^{0.0246x}$	0.922
4.9	4	$0.54\ln(x) + 67.789$	0.987
	5	$1.7896\ln(x) + 31.542$	0.957
	6	$0.4728\ln(x) + 90.579$	0.965
4.10	1	$2E-11x^6 - 6E-09x^5 + 8E-07x^4 - 5E-05x^3 + 0.0014x^2 - 0.0198x + 0.0997$	0.997
	2	$9E-12x^6 - 3E-09x^5 + 4E-07x^4 - 2E-05x^3 + 0.0007x^2 - 0.0097x + 0.1199$	0.998
	3	$0.069e^{0.025x}$	0.914
	4	$0.0941e^{0.0211x}$	0.969
	6	$0.061x + 41.579$	0.942
4.11	5	$4E-09x^6 - 1E-06x^5 + 0.0001x^4 - 0.0061x^3 + 0.1705x^2 - 2.2349x + 11.521$	0.998
4.12	1	$5E-09x^6 - 1E-06x^5 + 0.0002x^4 - 0.0102x^3 + 0.3111x^2 - 4.8549x + 65.207$	0.999
	2	$-7E-08x^5 + 2E-05x^4 - 0.0018x^3 + 0.0822x^2 - 1.6373x + 14.071$	0.992
	3	$6E-09x^6 - 2E-06x^5 + 0.0003x^4 - 0.0162x^3 + 0.5102x^2 - 7.6494x + 65.066$	0.997
	4	$-7E-08x^5 + 2E-05x^4 - 0.0018x^3 + 0.0821x^2 - 1.6325x + 14.076$	0.993
	5	$5E-10x^6 - 1E-07x^5 + 2E-05x^4 - 0.0011x^3 + 0.0324x^2 - 0.4645x + 4.5934$	0.997
	6	$7E-10x^6 - 2E-07x^5 + 2E-05x^4 - 0.0014x^3 + 0.0411x^2 - 0.5277x + 4.7883$	0.989
4.13	1	$4.7494e^{0.0234x}$	0.945
	2	$0.9771e^{0.0251x}$	0.912
	3	$5.9736e^{0.0162x}$	0.972
	4	$1.0203e^{0.0238x}$	0.936
	5	$0.049x + 4.7512$	0.985
4.14	1	$-0.0796x + 14.392$	0.950
	2	$-2.001\ln(x) + 16.517$	0.962
	3	$38.731e^{0.0067x}$	0.948
	4	$5.1031\ln(x) + 62.971$	0.939
	5	$2E-07x^5 - 4E-05x^4 + 0.003x^3 - 0.1078x^2 + 1.9165x + 50.513$	0.996
	6	$4.9647\ln(x) + 63.087$	0.928
	7	$-1.4751\ln(x) + 54.602$	0.913
	8	$-4.1391\ln(x) + 57.709$	0.795
4.15	1	$7E-09x^6 - 2E-06x^5 + 0.0003x^4 - 0.0148x^3 + 0.448x^2 - 6.4027x + 40.397$	0.997
	2	$2E-09x^6 - 7E-07x^5 + 8E-05x^4 - 0.0049x^3 + 0.1487x^2 - 2.1261x + 11.217$	0.997
	3	$2E-08x^6 - 5E-06x^5 + 0.0006x^4 - 0.0374x^3 + 1.1354x^2 - 16.226x + 81.742$	0.997
	4	$2E-08x^6 - 6E-06x^5 + 0.0008x^4 - 0.0462x^3 + 1.4013x^2 - 20.025x + 100.88$	0.997
	5	$0.8635\ln(x) + 77.879$	0.721
	6	$0.0106x + 95.472$	0.977
4.16	3	$2.93e^{0.0236x}$	0.942
	4	$0.7768e^{0.0249x}$	0.917
	5	$5.6557e^{0.025x}$	0.914
	6	$7.0462e^{0.0247x}$	0.919
4.17	1	$1E-09x^6 - 4E-07x^5 + 5E-05x^4 - 0.0032x^3 + 0.0963x^2 - 1.3779x + 9.1681$	0.997
	2	$2E-09x^6 - 7E-07x^5 + 8E-05x^4 - 0.0049x^3 + 0.1489x^2 - 2.1271x + 10.716$	0.997

Продовження таблиці Б.1

1	2	3	4
4.17	3	$6.7156e^{0.0233x}$	0.947
	4	$7.4469e^{0.0249x}$	0.916
	5	$0.1618\ln(x) + 75.482$	0.937
4.19	1	$1E-09x^6 - 4E-07x^5 + 5E-05x^4 - 0.0028x^3 + 0.0851x^2 - 1.2213x + 15.182$	0.997
	2	$2E-09x^6 - 6E-07x^5 + 8E-05x^4 - 0.0046x^3 + 0.1385x^2 - 1.9787x + 9.9685$	0.997
	3	$2E-09x^6 - 6E-07x^5 + 7E-05x^4 - 0.0042x^3 + 0.1288x^2 - 1.8835x + 15.171$	0.997
	4	$13.164e^{0.0179x}$	0.987
	5	$7.0184e^{0.0245x}$	0.924
	6	$12.348e^{0.0199x}$	0.975
4.20	4	$1.4718\ln(x) + 37.295$	0.952
	6	$0.1174x + 63.462$	0.964
4.21	1	$5E-10x^6 - 2E-07x^5 + 2E-05x^4 - 0.0011x^3 + 0.0346x^2 - 0.4995x + 12.5$	0.999
	2	$8.5986e^{0.0251x}$	0.912
	3	$5E-10x^6 - 1E-07x^5 + 2E-05x^4 - 0.0011x^3 + 0.0326x^2 - 0.4654x + 4.5935$	0.997
	4	$0.0505x + 4.6978$	0.991
4.22	1	$2E-09x^6 - 6E-07x^5 + 8E-05x^4 - 0.0046x^3 + 0.1405x^2 - 2.0084x + 10.118$	0.997
	2	$7.0824e^{0.0247x}$	0.921
4.23	2	$3.0606e^{0.024x}$	0.929
	3	$3.2647e^{0.0251x}$	0.912
	5	$2E-08x^5 - 3E-06x^4 + 0.0001x^3 - 0.0024x^2 + 0.0265x + 1.1125$	0.999
	6	$-5E-09x^6 + 1E-06x^5 - 0.0001x^4 + 0.0047x^3 - 0.0877x^2 + 0.5915x + 1.0157$	0.976
4.24	1	$2E-09x^6 - 6E-07x^5 + 7E-05x^4 - 0.0037x^3 + 0.1057x^2 - 1.6477x + 28.008$	0.996
	2	$3E-07x^4 - 1E-04x^3 + 0.0099x^2 - 0.4169x + 19.187$	0.993
4.25	2	$7E-05x^3 - 0.0049x^2 + 0.1209x + 2.1531$	0.947
	3	$1.9066e^{0.0252x}$	0.914
	4	$2E-10x^6 - 6E-08x^5 + 7E-06x^4 - 0.0003x^3 + 0.0073x^2 - 0.0581x + 6.1258$	0.972
4.26	1	$-3E-08x^5 + 8E-06x^4 - 0.0007x^3 + 0.0318x^2 - 0.6888x + 18.687$	0.969
4.27	3	$0.3509e^{0.0533x}$	0.969
	4	$21.476e^{0.0063x}$	0.915
	5	$0.1463e^{0.023x}$	0.906
	7	$1E-09x^5 - 4E-07x^4 + 6E-05x^3 - 0.003x^2 + 0.0653x + 9.2005$	0.956
	8	$-0.0162x + 8.93$	0.888
4.28	1	$-5E-09x^5 + 1E-06x^4 - 0.0001x^3 + 0.0041x^2 - 0.0793x + 9.404$	0.979
	2	$-8E-05x^3 + 0.0068x^2 - 0.195x + 8.15$	1.000
4.29	2	$-0.0004x^3 + 0.0314x^2 - 0.6777x + 9.806$	1.000
	3	$-2E-06x^3 + 0.0001x^2 - 0.0035x + 0.0688$	1.000
	4	$3E-06x^4 - 0.0002x^3 + 0.0039x^2 - 0.0262x + 8.88$	1.000
4.30	1	$-0.0003x^3 + 0.0306x^2 - 0.884x + 16.32$	1.000
4.31	3	$0.0001x^3 - 0.0164x^2 + 0.5943x - 4.209$	1.000
	4	$-3E-07x^4 + 4E-05x^3 - 0.0017x^2 + 0.028x + 0.0351$	1.000
	5	$2E-06x^4 - 0.0002x^3 + 0.0111x^2 - 0.24x + 4.156$	1.000
	6	$0.1548e^{0.0271x}$	0.975
4.32	1	$-4E-06x^4 + 0.0001x^3 + 0.013x^2 - 0.5957x + 18.87$	1.000
	2	$-1E-05x^4 + 0.0016x^3 - 0.0607x^2 + 0.7353x + 11.57$	1.000
4.33	3	$0.0969e^{0.0404x}$	0.914
	4	$2E-09x^6 - 5E-07x^5 + 5E-05x^4 - 0.0024x^3 + 0.0607x^2 - 0.7158x + 3.1901$	1.000
	5	$0.1036e^{0.0206x}$	0.956
	6	$0.0969e^{0.0206x}$	0.956
	7	$2E-10x^6 - 4E-08x^5 + 4E-06x^4 - 0.0002x^3 + 0.0045x^2 - 0.0552x + 6.0594$	0.998
	8	$9E-12x^6 + 2E-10x^5 - 3E-07x^4 + 3E-05x^3 - 0.0009x^2 + 0.0082x + 6.0806$	0.986
4.34	1	$3E-06x^3 - 0.002x^2 + 0.0925x + 11.55$	0.905
	2	$2E-07x^5 - 4E-05x^4 + 0.0026x^3 - 0.0772x^2 + 0.8457x + 11.25$	0.956

Продовження таблиці Б.1

1	2	3	4
4.35	1	$-5E-10x^6 + 2E-07x^5 - 2E-05x^4 + 0.0014x^3 - 0.0447x^2 + 0.6899x + 0.0215$	0.997
	2	$-4E-10x^6 + 1E-07x^5 - 2E-05x^4 + 0.001x^3 - 0.0322x^2 + 0.5552x + 0.0136$	0.999
	3	$-1E-08x^5 - 3E-06x^4 + 0.0009x^3 - 0.0716x^2 + 1.9842x + 0.2675$	0.979
	4	$-2E-09x^6 + 4E-07x^5 - 4E-05x^4 + 0.0021x^3 - 0.0763x^2 + 1.6907x + 0.1925$	0.971
	5	$2E-10x^6 - 6E-08x^5 + 8E-06x^4 - 0.0005x^3 + 0.0159x^2 - 0.2421x + 6.8425$	0.993
	6	$2E-10x^6 - 6E-08x^5 + 8E-06x^4 - 0.0005x^3 + 0.0159x^2 - 0.2421x + 6.8425$	0.993
4.36	1	$1.1188e^{0.0235x}$	0.913
	2	$1.1071e^{0.0231x}$	0.906
	3	$1.2042e^{0.0231x}$	0.908
	4	$1.2042e^{0.0231x}$	0.908
	5	$8E-08x^5 - 2E-05x^4 + 0.0016x^3 - 0.061x^2 + 1.1107x - 1.4027$	0.999
	6	$1E-07x^5 - 2E-05x^4 + 0.0021x^3 - 0.0803x^2 + 1.3831x - 2.3073$	0.999
	7	$-8E-09x^6 + 3E-06x^5 - 0.0003x^4 + 0.0189x^3 - 0.5633x^2 + 7.8673x - 33.213$	0.992
	8	$1E-07x^5 - 3E-05x^4 + 0.0023x^3 - 0.0887x^2 + 1.5297x - 2.5833$	0.999
4.37	1	$6E-07x^4 - 0.0001x^3 + 0.0095x^2 - 0.2692x + 14.092$	0.994
	2	$3E-10x^6 - 8E-08x^5 + 9E-06x^4 - 0.0004x^3 + 0.0067x^2 - 0.0476x + 11.554$	0.988
	3	$-0.1948x + 80.158$	0.976
	4	$7E-10x^6 - 2E-07x^5 + 2E-05x^4 - 0.0011x^3 + 0.0346x^2 - 0.8738x + 86.933$	0.999
4.38	1	$-2E-10x^6 + 7E-08x^5 - 1E-05x^4 + 0.0006x^3 - 0.0173x^2 + 0.184x - 0.0239$	0.995
	2	$4E-11x^6 - 1E-08x^5 + 1E-06x^4 - 3E-05x^3 - 0.0008x^2 + 0.057x - 0.006$	0.992
	3	$-3E-10x^6 + 1E-07x^5 - 2E-05x^4 + 0.0014x^3 - 0.0575x^2 + 1.1466x + 0.0811$	0.985
	4	$-4E-09x^6 + 1E-06x^5 - 0.0001x^4 + 0.0074x^3 - 0.195x^2 + 2.6035x + 0.0479$	0.998
	5	$4E-10x^6 - 1E-07x^5 + 2E-05x^4 - 0.001x^3 + 0.0293x^2 - 0.3858x + 7.496$	0.958
	6	$2E-10x^6 - 6E-08x^5 + 7E-06x^4 - 0.0004x^3 + 0.0145x^2 - 0.2223x + 6.4117$	0.993
4.39	1	$4E-10x^6 - 2E-07x^5 + 2E-05x^4 - 0.0014x^3 + 0.0548x^2 - 1.124x + 21.305$	0.995
	2	$-0.0449x + 12.181$	0.906
	3	$5E-09x^6 - 2E-06x^5 + 0.0002x^4 - 0.0158x^3 + 0.4962x^2 - 7.0239x + 130.18$	0.998
	4	$8E-10x^6 - 3E-07x^5 + 4E-05x^4 - 0.0032x^3 + 0.1232x^2 - 2.3409x + 109.61$	0.999
4.40	1	$-3E-11x^6 + 2E-08x^5 - 2E-06x^4 + 0.0001x^3 - 0.0031x^2 + 0.0432x + 1.2013$	0.999
	2	$1E-06x^4 - 0.0002x^3 + 0.0137x^2 - 0.2988x + 3.3617$	0.995
	3	$7E-07x^4 - 0.0001x^3 + 0.0072x^2 - 0.1529x + 2.0983$	0.997
	4	$4E-10x^6 - 1E-07x^5 + 1E-05x^4 - 0.0007x^3 + 0.0205x^2 - 0.2588x + 2.2597$	0.999
	5	$5E-08x^5 - 1E-05x^4 + 0.0009x^3 - 0.0365x^2 + 0.7009x + 0.38$	0.999
	6	$5E-06x^4 - 0.0008x^3 + 0.0502x^2 - 1.0905x + 12.258$	0.995
	7	$-6E-09x^6 + 2E-06x^5 - 0.0002x^4 + 0.013x^3 - 0.3811x^2 + 5.2404x - 20.905$	0.996
	8	$3.0099e^{0.023x}$	0.906
4.41	1	$0.0432x + 0.1214$	0.981
	2	$-2E-10x^6 + 7E-08x^5 - 9E-06x^4 + 0.0005x^3 - 0.0141x^2 + 0.1858x - 0.0048$	0.992
	3	$-3E-09x^6 + 9E-07x^5 - 1E-04x^4 + 0.0052x^3 - 0.1391x^2 + 1.9421x + 0.0111$	0.997
	4	$-2E-09x^6 + 4E-07x^5 - 5E-05x^4 + 0.0033x^3 - 0.1139x^2 + 2.0452x + 0.2137$	0.988
	5	$2E-10x^6 - 6E-08x^5 + 9E-06x^4 - 0.0006x^3 + 0.0207x^2 - 0.317x + 7.416$	0.998
	6	$3E-10x^6 - 9E-08x^5 + 1E-05x^4 - 0.0007x^3 + 0.0237x^2 - 0.3378x + 7.3263$	0.985
4.42	1	$-0.0435x + 12.953$	0.981
	2	$4E-06x^3 - 0.0005x^2 - 0.0444x + 13.043$	0.985
	3	$-2E-09x^5 + 2E-06x^4 - 0.0002x^3 + 0.0107x^2 - 0.3375x + 96.793$	0.996
	4	$-4E-10x^4 - 5E-06x^3 - 0.0003x^2 - 0.0311x + 95.084$	0.975
4.43	1	$9E-10x^6 - 3E-07x^5 + 3E-05x^4 - 0.0016x^3 + 0.0469x^2 - 0.6097x + 4.5663$	0.999
	2	$7E-10x^6 - 2E-07x^5 + 2E-05x^4 - 0.0013x^3 + 0.0356x^2 - 0.4547x + 3.7877$	0.999
	3	$8E-10x^6 - 2E-07x^5 + 3E-05x^4 - 0.0015x^3 + 0.0422x^2 - 0.5404x + 4.2247$	0.999
	4	$7E-10x^6 - 2E-07x^5 + 2E-05x^4 - 0.0012x^3 + 0.0344x^2 - 0.4363x + 3.71$	0.999
	5	$2E-09x^6 - 7E-07x^5 + 8E-05x^4 - 0.0045x^3 + 0.1285x^2 - 1.6438x + 12.525$	0.999
	6	$2E-09x^6 - 6E-07x^5 + 7E-05x^4 - 0.0039x^3 + 0.1094x^2 - 1.3957x + 11.776$	0.999

Продовження таблиці Б.1

1	2	3	4
4.43	7	$8E-08x^5 - 2E-05x^4 + 0.0014x^3 - 0.0502x^2 + 0.8846x - 0.058$	0.999
	8	$2E-09x^6 - 6E-07x^5 + 7E-05x^4 - 0.0037x^3 + 0.1027x^2 - 1.304x + 11.116$	0.999

Додаток В
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Статті у наукових фахових виданнях

1. Gomelya N. Evaluation of cationite efficiency during extraction of heavy metal ions from diluted solutions / N. Gomelya, V. Ivanova, V. Galimova, J. Nosachova, T. Shabliy // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – № 5/6 (89). – P. 4 – 10.

2. Гомеля М. Д. Концентрування катіонів важких металів на прикладі іонів міді при застосуванні катіоніту КУ-2-8 / М. Д. Гомеля, В. П. Іванова, В. С. Камаєв, Ю. А. Марущак // Щоквартальний науково-практичний журнал «Інтегровані технології та енергозбереження». – 2017. – № 4. – С. 70 – 75.

3. Гомеля М. Ефективність вилучення іонів важких металів з розведених розчинів іонообмінним методом / М. Гомеля, В. Іванова, І. Трус // Науковий журнал «Технічні науки та технології». – 2017. – № 4(10). – С. 154 – 162.

4. Гомеля Н. Д. Оценка эффективности баромембранных методов при очистке воды от ионов тяжелых металлов / Н. Д. Гомеля, В. П. Иванова // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2018. – № 1. – С. 62 – 68.

5. Гомеля М. Д. Застосування баромембранных методів в процесі очищення води від іонів важких металів / М. Д. Гомеля, В. П. Іванова, І. М. Трус, Є. С. Булгаков // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2018. – № 3. – С. 23 – 27.

6. Гомеля Н. Д. Эффективность использования баромембранных методов в процессах глубокой очистки воды от ионов тяжелых металлов / Н. Д. Гомеля, В. П. Иванова, Е. И. Иваненко, В. М. Галимова // Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: технічні науки. – 2018. – Т. 29 (68) Ч. 2, № 4. – С. 94 – 98.

7. Гомеля М. Д. Визначення сорбційної здатності іоніту при вилученні іонів міді з води / М. Д. Гомеля, В. П. Іванова, В. С. Камаєв, Ю. А. Марущак // Науково-технічний збірник «Проблеми водопостачання, водовідведення та гід-

равліки». – 2017. – № 28. – С. 84 – 91.

Статті у інших наукових виданнях

8. Малін В. П. (Іванова В. П.) Оцінка ефективності катіоніту КУ-2-8 при вилученні іонів міді з води в присутності іонів жорсткості / В. П. Малін (В. П. Іванова), М. Д. Гомеля, В. М. Галімова // Науково-технічні вісті «Вода і водоочисні технології». – 2016. – № 2 (19). – С. 10 – 19.

9. Малін В. П. (Іванова В. П.) Ефективність застосування катіоніту КУ-2-8 при вилученні іонів міді з води в присутності іонів жорсткості / В. П. Малін (В. П. Іванова), М. Д. Гомеля, В. М. Галімова // Науково-технічний збірник «Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки». – 2016. – № 26. – С. 45 – 55.

10. Гомеля М. Д. Концентрування іонів міді та визначення ефективності її десорбції з катіонітів в динамічних умовах / М. Д. Гомеля, В. П. Малін (В. П. Іванова), В. М. Галімова // Науково-технічний збірник «Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки». – 2016. – № 27. – С. 78 – 84.

11. Гомеля М. Д. Вилучення іонів міді з води із застосуванням слабокислотного катіоніту DOWEX-МАС-3 / М. Д. Гомеля, В. П. Малін (В. П. Іванова), О. В. Глушко // Вісник Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут". Серія "Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження". – 2016. – №1(15). – С. 60 – 66.

Тези доповідей в збірках матеріалів конференцій

12. Гомеля М. Д. Доцільність застосування слабокислотного катіоніту КУ-2-8 при вилученні іонів міді з водних розчинів / М. Д. Гомеля, В. П. Малін (В. П. Іванова), О. В. Глушко // XIX Міжнародна науково-практична конференція «Екологія. Людина. Суспільство», 12 – 13 травня 2016 р.: мат. конф. – Київ, 2016. – С. 86.

13. Гомеля М. Д. Важкі метали в природних водах та способи їх очистки / М. Д. Гомеля, В. П. Малін (В. П. Іванова), О. В. Глушко // VII Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості», 26 – 27 квітня 2016 р.: мат. конф. – Одеса, 2016. –

С. 134 – 138.

14. Гомеля М. Д. Концентрування катіонів важких металів на прикладі іонів міді в процесах пробопідготовки / М. Д. Гомеля, В. П. Малін (В. П. Іванова) // X Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених і студентів «Екологічна безпека держави», 21 квітня 2016 р.: тези доп. – Київ, 2016. – С. 64.

15. Гомеля М. Д. Сорбційні властивості слабокислотного катіоніту DOWEX MAC-3 при вилученні міді з водних розчинів / М. Д. Гомеля, В. П. Малін (В. П. Іванова), В. М. Галімова // Матеріали XI Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні», 20 – 22 травня 2016 р.: мат. конф. – Миколаїв, 2016. – С. 56 – 59.

16. Малін В. П. (Іванова В. П.) Контроль вмісту важких металів в природних водах та шляхи їх вилучення / В. П. Малін (В. П. Іванова) // Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія і природокористування в системі оптимізації відносин природи і суспільства», 24 – 25 березня 2016 р.: мат. конф. – Тернопіль, 2016. – С. 53 – 55.

17. Малін В. П. (Іванова В. П.) Вміст іонів міді в природних водах та методи її іонообмінного вилучення / В. П. Малін (В. П. Іванова), М. Д. Гомеля, О. В. Глушко IV Міжнародна науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», 26 – 28 жовтня 2016 р.: мат. конф. – Київ, 2016. – С. 122 – 124.

18. Малін В. П. (Іванова В. П.) Ефективність застосування слабокислотного катіоніту DOWEX MAC-3 при вилученні іонів міді з води / В. П. Малін (В. П. Іванова), М. Д. Гомеля // 4-й Міжнародний конгрес «Сталий розвиток: Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування», 21 – 23 вересня 2016 р.: тези доп. – Львів, 2016. – С. 125.

19. Гомеля М. Д. Іонообмінне вилучення іонів міді з водних розчинів в присутності іонів жорсткості / М. Д. Гомеля, В. П. Малін (В. П. Іванова), В. М. Галімова // Зб. наук. статей XII Всеукраїнських наукових Таліївських читань "Охорона довкілля", 14 – 15 квітня 2016 р.: тези доп. – Харків, 2016. – С. 25

– 28.

20. Малін В. П. (Іванова В. П.) Вивчення ефективності процесів регенерації слабокислотного катіоніту кислими та сольовими розчинами / В. П. Малін (В. П. Іванова), М. Д. Гомеля, О. В. Глушко // Матеріали IV Міжнародної наукової конференції молодих вчених «Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування», 01 – 02 грудня 2016 р.: мат. конф. – Харків, 2016. – С. 173 – 174.

21. Малін В. П. (Іванова В. П.) Визначення ефективності десорбції міді з катіоніту КУ-2-8 в динамічних умовах / В. П. Малін (В. П. Іванова), М. Д. Гомеля // Матеріали VI Всеукраїнської науково-практичної конференції викладачів, аспірантів та студентів «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку», 7 – 15 листопада 2016 р.: мат. конф. – Ірпінь, 2016. – С. 142 – 143.

22. Іванова В. П. Ефективність десорбції іонів міді з сильнокислотного катіоніту кислими розчинами / В. П. Іванова, М. Д. Гомеля, Ю. А. Марущак // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Екогеофорум – 2017», 22 – 25 березня 2017 р.: мат. конф. – Івано-Франківськ, 2017. – С. 131 – 132.

23. Іванова В. П. Ефективність десорбції іонів міді із слабокислотного катіоніту в статичних умовах / В. П. Іванова, О. В. Глушко, М. Д. Гомеля // Четвертий студентський конгрес «Захист навколишнього середовища. Збалансоване природокористування», 26 – 27 квітня 2017 р.: тези доп. – Львів, 2017. – С. 42 – 44.

24. Іванова В. П. Визначення сорбційної здатності іоніту по іонах міді в статичних умовах / В. П. Іванова, Л. І. Бутченко // XI Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених і студентів, 20 квітня 2017 р.: тези доп. – Київ, 2017. – С. 52.

25. Гомеля М. Д. Ефективність використання катіонітів в процесах концентрування іонів важких металів із сильно розведених розчинів / М. Д. Гомеля, В. П. Іванова, О. В. Глушко // Матеріали XII Міжнародної науково-технічної

конференції «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні», 22 – 24 вересня 2017 р.: мат. конф. – Миколаїв, 2017. – С. 80 – 83.

26. Іванова В. П. Використання баромембранних методів при очищенні води від іонів важких металів / В. П. Іванова, М. Д. Гомеля, Ю. А. Марущак // V Міжнародна науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», 26 – 27 жовтня 2017 р.: мат. конф. – Київ, 2017. – С. 115 – 117.

27. Іванова В. П. Ефективність використання фільтрів змішаної дії при вилученні іонів важких металів з розведених розчинів / В. П. Іванова, М. Д. Гомеля // Матеріали VII Всеукраїнської науково-практичної Інтернет-конференції «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку», 13 – 20 листопада 2017 р.: мат. конф. – Ірпінь, 2017. – С. 50 – 52.

28. Марущак Ю. А. Ефективність використання нанофільтрації при очищенні води від іонів важких металів / Ю. А. Марущак, В. П. Іванова // Збірник тез доповідей XIII міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання», 29 – 30 листопада 2017 р.: тези доп. – Київ, 2017. – С. 65 – 67.

29. Гомеля М. Д. Використання сорбентів при вилученні іонів міді з водних розчинів / М. Д. Гомеля, В. П. Іванова, В. М. Галімова // Збірник матеріалів V Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні проблеми біології, екології та хімії», 26 – 28 квітня 2017 р.: мат. конф. – Запоріжжя, 2017. – С. 201 – 202.

30. Гомеля М. Д. Використання нанофільтрації при очищенні води від іонів кадмію та свинцю / М. Д. Гомеля, В. П. Іванова, К. С. Сенькова // Матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної Інтернет-конференції «Економіка природокористування: стан, проблеми, перспективи», 12 – 18 березня 2018 р.: мат. конф. – Ірпінь, 2018. – С. 28 – 30.

31. Гомеля М. Д. Оцінка ефективності іонообмінного вилучення іонів міді та свинцю з розведених розчинів / М. Д. Гомеля, В. П. Іванова, Є. С. Булгаков // Матеріали II Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспіра-

нтів та молодих науковців з міжнародною участю «Актуальні проблеми сучасної хімії», 24 – 25 травня 2018 р.: мат. конф. – Миколаїв, 2018. – С. 23 – 24.

ДОДАТОК Г

АКТИ ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ



«ПОГОДЖУЮ»

Начальник центральної лабораторії
Департаменту експлуатації водопровідного
господарства ПрАТ «АК «Київводоканал»
Шураков Олександр Миколайович
«20» апреля 2018 р.

АКТ

*натурних випробувань методики концентрування іонів
важких металів із розведених розчинів*

Ми, що нижче підписалися, представники Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського» – завідувачий кафедрою екології та технології рослинних полімерів Гомеля М. Д., молодший науковий співробітник кафедри Іванова В. П., студент кафедри Булгаков Є. С., студент кафедри Сенькова К. С. з однієї сторони, та представник ПрАТ «АК «Київводоканал» - начальник відділу технологічного контролю Андрушкевич Наталія Юріївна з другої сторони, склали цей акт про таке:

В лабораторії було апробовано методику концентрування іонів важких металів із розведених розчинів за допомогою фільтру змішаної дії. Для цього розчин сульфатів міді, цинку, кадмію та нікелю у водопровідній воді ($J = 4,8$ ммоль-екв/дм³) з концентраціями по іонах міді 0,1010 мг/дм³, по іонах цинку 0,125 мг/дм³, кадмію – 0,098 мг/дм³, нікелю – 0,157 мг/дм³ профільтрували через фільтр змішаної дії з об'ємом завантаження 50 см³ (20 см³ катіоніт КУ-2-8 в кислій формі, 30 см³ аніоніт АВ-17-8 в основній формі). Об'єм фільтрату – 10 дм³. У фільтраті визначали залишковий вміст іонів металів. Результати приведено в таблиці 1. Для десорбції іонів важких металів через фільтр змішаної дії фільтрували 100 см³ розчинів 3М соляної кислоти. Регенерат аналізували на вміст іонів важких металів. Результати приведено в таблиці 1.

Таблиця 1.

Результати сорбції та десорбції іонів важких металів на фільтрі змішаної дії (КУ-2-8 20 см³, Н⁺ форма; АВ-17-8 30 см³, ОН форма) Vрозчину 10 дм³, V регенерату 100см³


Метал	Концентрація мг/дм ³			Показник концентрування	Похибка	
	Початкова	Після ФЗД	В регенераційному розчині		Абсолютна, ΔX, мг/дм ³	Відносна, %
Cu	0,101	0,0013	9,215	100	0,885	8,760
Zn	0,125	0,0000	12,437	100	0,063	0,504
Cd	0,098	0,0000	9,764	100	0,036	0,367
Ni	0,157	0,0000	15,645	100	0,055	0,351

Як видно із таблиці, застосування фільтрів змішаної дії забезпечує ефективне вилучення іонів важких металів з води. При цьому в процесі сорбції концентрації цинку, кадмію та нікелю знижуються до значень менших чутливості методу аналізу (метод інверсійної хронопотенціометрії), а концентрація міді знижується до 1,3 мкг/дм³. При десорбції металів розчинами 3М HCl іони важких металів вимиваються з катіоніту. При показнику концентрування

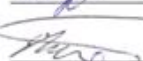
100, похибка аналізу складає 8,76% для міді та відповідно 0,504, 0,367 та 0,351% для цинку, кадмію та нікелю.

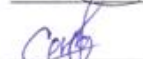
Виходячи з отриманих результатів дану методику можна рекомендувати для концентрування іонів кадмію, цинку та нікелю для підвищення точності аналізу даних металів у сильно розведених розчинах.

Представники НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського»

 Гомеля М. Д.

 Іванова В. П.

 Булгаков С. С.

 Сенькова К. С.

Представник ПрАТ «АК Київводоканал»

 Андрушкевич Н. Ю.

ПАТ Київський завод «РІАП»

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Голова Правління

ПАТ Київський завод РІАП»

Е.К.Рутковський

1 червня 2018 р.

**АКТ**

впровадження методики глибокого очищення
водопровідної води від іонів важких металів

Ми, що нижче підписалися, представники Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського» – завідуючий кафедрою екології та технології рослинних полімерів Гомеля М. Д., молодший науковий співробітник кафедри Іванова В. П., аспірант кафедри Мельниченко Є.В., студент кафедри Булгаков Є. С., студент кафедри Сенькова К. С. та представник ПАТ Київський завод «РІАП» – в.о. головного інженера Литвинко Г.В. склали цей акт про те, що в лабораторії заводу були проведені дослідження глибокого доочищення водопровідної води від іонів важких металів нанофільтрацією при використанні мембрани ОПМН-П.

Для цього у водопровідну воду ($J = 4,6$ ммоль-екв/дм³) з концентраціями по іонах міді 0,00601 мг/дм³, по іонах цинку 0,06730 мг/дм³, кадмію – 0,01315 мг/дм³ та нікелю – 0,01859 мг/дм³ профільтрували через нанофільтраційну установку. Так при очищенні води від іонів міді та нікелю у розчин додавали комплексон нітрiltrиметилефосфонову кислоту (НТМФК), а від іонів цинку та кадмію – оксietiлиденфосфонову кислоту (ОЕДФК) із концентраціями 50 мг/дм³. Вилученню іонів кадмію, цинку та нікелю заважають гідрокарбонати, хлориди та сульфати, присутні у воді. Тому ці розчини перед фільтруванням пропускали через високоосновний аніоніт АВ-17-8 в основній формі, після відстоювання перміату його доочищували на фільтрі синя стрічка, обробляли комплексом і фільтрували на нанофільтраційній установці. Об'єм перміату – 10 дм³. У перміаті визначали залишковий вміст іонів металів. Результати приведено в таблиці 1.

Таблиця 1.

Результати вилучення іонів важких металів через нанофільтраційну мембрану
ОПМН-П

Метал	Концентрація металів, мг/дм ³			Показник концентрування	Похибка	
	Початкова	В перміаті	В концентраті		Абсолютна, ΔX , мг/дм ³	Відносна, %
Cu	0,00601	0,0000	1,145	200	0,057	4,74
Zn	0,06730	0,0160	9,95	200	3,410	25,33
Cd	0,01315	0,0000	2,56	200	0,075	2,84
Ni	0,01859	0,0000	3,525	200	0,193	5,19


Із приведених результатів можна сказати, що використання нанофільтраційного методу очистки разом із комплексами забезпечує


ефективне вилучення іонів важких металів із води. В процесі нанофільтрування було досягнуто повного вилучення іонів міді, кадмію та нікелю, а залишковий вміст цинку складав 16 мкг/дм^3 . Аналіз проводили за допомогою методу інверсійної хронопотенціометрії. При показнику концентрування 200, похибка аналізу для міді складає 4,74%, для цинку – 25,33%, для кадмію – 2,84% та для нікелю – 5,19%.


Виходячи з отриманих результатів, дану методику рекомендовано для глибокого очищення води від іонів міді, кадмію та нікелю.

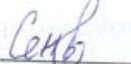
Представники
НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського»

 Гомеля М. Д.

 Іванова В. П.

 Мельниченко Є. В.

 Булгаков Є. С

 Сенькова К. С

Представник
ПАТ Київський завод «РІАП»

 Г.В. Литвинко